

Partial English translation of Publication 4

JP-A-2002-88228

(1)

[0073]

A more preferable latent epoxy curing agent (2) is one, or two or more selected from a dihydrazide compound, a polyhydric phenol resin, an imidazole compound-epoxy resin adduct and a complex thereof, a polyamine compound-epoxy resin adduct, and a polyamine-diisocyanate compound adduct, and particularly preferably is, a dihydrazide compound and/or a polyhydric phenolic resin or an imidazole compound-epoxy resin adduct and a complex thereof. The dihydrazide compound is more preferably a dihydrazide compound derived from a dicarboxylic acid compound having 4 to 22 carbon atoms.

[0074]

Preferred specific examples of the dihydrazide compound include dibasic acid dihydrazides of a saturated fatty acid skeleton having 4 to 22 carbon atoms such as succinic acid dihydrazide, adipic acid dihydrazide, sebacic acid dihydrazide, azelaic acid dihydrazide, decanedioic acid dihydrazide, and dodecandioic acid dihydrazide, dibasic acid dihydrazides of an unsaturated fatty acid skeleton as represented by oleic acid dihydrazide, aromatic dibasic acid dihydrazides as represented by isophthalic acid dihydrazide, and dihydrazides having a valinehydantoin skeleton.

(2)

[0213]

[(7) Silane coupling agent]

A method of determining a content of the silane coupling agent (7) in the sealing agent composition for the liquid crystal display device is not particularly restricted, and examples thereof include a thermal decomposition gas chromatography, a liquid chromatography fractionation-nuclear magnetic resonance spectroscopy, and a liquid chromatography-elementary analysis.

[0214]

As the silane coupling agent (7), any one may be employed, and examples thereof include a trialkoxysilane compound and a methyldialkoxysilane compound. Preferable examples include γ -glycidoxypromethyl dimethoxysilane, γ -glycidoxypromethyl trimethoxysilane, γ -glycidoxypromethyl diethoxysilane, γ -glycidoxypromethyl triethoxysilane, γ -aminopropylmethyl dimethoxysilane, γ -aminopropyl trimethoxysilane, γ -aminopropylmethyl dimethoxysilane, γ -aminopropyl trimethoxysilane, N-aminoethyl- γ -iminopropylmethyl dimethoxysilane, N-aminoethyl- γ -iminopropyl trimethoxysilane, N-aminoethyl- γ -iminopropyl trimethoxysilane, N-phenyl- γ -aminopropyl trimethoxysilane, N-phenyl- γ -aminopropyl triethoxysilane, N-phenyl- γ -aminopropylmethyl dimethoxysilane, N-phenyl- γ -aminopropylmethyl diethoxysilane, γ -mercaptopropylmethyl dimethoxysilane, γ -aminopropyl

trimethoxysilane, γ -mercaptopropylmethyl dimethoxysilane, γ -mercaptopropyl trimethoxysilane, isocyanatepropylmethyl diethoxysilane, and γ -isocyanatepropyl triethoxysilane. Among these, particularly preferable examples include γ -glycidoxypropylmethyl diethoxysilane, γ -glycidoxypropyl triethoxysilane glycidyl silane, N-phenyl- γ -aminopropyl trimethoxysilane, and N-phenyl- γ -aminopropyl triethoxysilane.

(3)

[0236]

[Physical properties of sealing agent composition for liquid crystal display device]

The sealant composition for liquid crystal display device is not particularly restricted in a viscosity prior to curing, but the viscosity at 25°C by a Brookfield type viscometer is preferably within a range of from 1 to 1000 Pa·s, more preferably from 5 to 500 Pa·s and most preferably from 10 to 200 Pa·s. The sealant composition for liquid crystal display device of the present invention may be produced through a viscosity adjustment in the aforementioned range, for example by a heat curing method. Also a thixotropic index, represented by a ratio (1rpm viscosity/10rpm viscosity) of a 10 rpm viscosity which is determined from a sliding speed at a rotation of 10 rpm and a 1 rpm viscosity which is determined from a sliding speed at a rotation of 1 rpm, with a same rotor number in the Brookfield type viscometer, is not particularly restricted but is preferably within a range of from 1 to 3.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-88228

(P2002-88228A)

(43)公開日 平成14年3月27日 (2002.3.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト [*] (参考)
C 08 L 63/00		C 08 L 63/00	Z 2 H 0 8 9
C 08 K 3/00		C 08 K 3/00	4 J 0 0 2
C 08 L 35/04		C 08 L 35/04	
G 02 F 1/1339	5 0 5	G 02 F 1/1339	5 0 5

審査請求 未請求 請求項の数36 O L (全 43 頁)

(21)出願番号 特願2000-279329(P2000-279329)

(22)出願日 平成12年9月14日 (2000.9.14)

(71)出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 北村 正

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内

(72)発明者 水田 康司

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内

(72)発明者 近藤 弘

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 液晶表示素子用シール剤組成物ならびに液晶表示素子の製造方法

(57)【要約】

【解決の手段】(1)エポキシ樹脂 20及至83.99

質量%

(2)潜伏性エポキシ硬化剤 10及至35質量%

(3)無機質充填剤 5及至50質量%

(4) solubility parameter(s p 値)が11.1乃至15(c
al/cm³)^{1/2}の親水性ポリマー微粒子 1乃至20質量%

(5)硬化促進剤 0.01乃至5質量%

からなる液晶表示素子用シール剤組成物。

【効果】本発明の液晶表示素子用シール剤組成物はネマチック型液晶接着性が優れると共に、ネマチック型液晶を封入する同時にシール剤を熱硬化させてなる事により製造工程が短縮可能である。また前記方法で得られた液晶表示セルはセル構成基盤との接着信頼性に富み、均質な液晶表示機能を發揮出来ると同時に、60℃/飽和湿度95%の高湿高温環境下で1000時間を超える長時間シール信頼性ならびに液晶表示機能耐久性に優れる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エポキシ樹脂組成物であって、該組成物とネマチック型液晶とを接触させながら硬化させた際に、該硬化体中にネマチック型液晶が0.1乃至30質量%包含された硬化体を生成する事を特徴とする液晶表示素子用シール剤組成物。

【請求項2】 エポキシ樹脂組成物が、(イ) 該組成物の硬化体の硬化膜 $100\mu m$ 厚みの硬化膜を通過する60°C透湿度が $200g/m^2 \cdot 24hrs$ 未満であり、

(ロ) 該組成物の硬化体の沸騰水浸漬30分後の吸水率が3質量%未満である事を特徴とする請求項1記載の液晶表示素子用シール剤組成物。

【請求項3】 エポキシ樹脂組成物が一液型エポキシ樹脂組成物または二液型エポキシ樹脂組成物であると共に、(ハ) 該組成物の硬化体とその10倍量の超純水とを接触させて得られる水溶液のイオン伝導度が $20\mu s/cm$ 以下である事を特徴とする請求項1または2記載の液晶表示素子用シール剤組成物。

【請求項4】 エポキシ樹脂組成物が

(1)エポキシ樹脂 20及び83.9質量%

20

(2)潜在性エポキシ硬化剤 10及び35質量%

(3)無機質充填剤 5及び50質量%

(4) solubility parameter(s p 値) が11.1乃至15($c al/cm^3$) $^{1/2}$ の親水性ポリマー微粒子 1及び20質量%

(5)硬化促進剤 0.01及び5質量%

からなる一液型エポキシ樹脂組成物である事を特徴とする液晶表示素子用シール剤組成物。

【請求項5】 エポキシ樹脂組成物が

(1)エポキシ樹脂 20及び82.99質量%

(2)潜在性エポキシ硬化剤 10及び35質量%

30

(3)無機質充填剤 5及び50質量%

(4) solubility parameter(s p 値) が11.1乃至15($c al/cm^3$) $^{1/2}$ の親水性ポリマー微粒子 1及び10質量%

(5)硬化促進剤 0.01及び5質量%

(6)0°C以下の軟化点温度を持つ疎水性ゴム状ポリマー微粒子 1及び20質量%

からなる一液型エポキシ樹脂組成物である事を特徴とする液晶表示素子用シール剤組成物。

【請求項6】 液晶表示素子用シール剤組成物が、ネマチック型液晶と接触させながら硬化させた際に、該硬化体中にネマチック型液晶が0.1乃至30質量%包含された硬化体を生成する事を特徴とする請求項4または5記載の液晶表示素子用シール剤組成物。

【請求項7】 液晶表示素子用シール剤組成物の硬化体が(イ) 該組成物の硬化体の硬化膜 $100\mu m$ 厚みの硬化膜を通過する60°C透湿度が $200g/m^2 \cdot 24hrs$ 未満であり、(ロ) 該組成物の硬化体の沸騰水浸漬30分後の吸水率が3質量%未満である事を特徴とする請求項6記載の液晶表示素子用シール剤組成物。

【請求項8】 エポキシ樹脂組成物が一液型エポキシ樹脂組成物であると共に、(ハ) 該組成物の硬化体とその10倍量の超純水とを接触させて得られる水溶液のイオン伝導度が $20\mu s/cm$ 以下である事を特徴とする請求項6または7記載の液晶表示素子用シール剤組成物。

【請求項9】 請求項4乃至8のいずれかに記載の組成物100質量部に対し、更に(7)として、シランカップリング剤の0.1乃至5質量部を含有させて成る事を特徴とする請求項4乃至8のいずれかに記載の液晶表示素子用シール剤組成物。

【請求項10】 請求項4乃至9のいずれかに記載の組成物100質量部に対し、更に(8) ギャップ出しコントロール剤の0.1乃至5質量部を含有させて成る事を特徴とする請求項4乃至9のいずれかに記載の液晶表示素子用シール剤組成物。

【請求項11】 (1)エポキシ樹脂が、一分子中にエポキシ基を重量平均1.7個以上持ちかつ加水分解性塩素濃度が200ppm以下からなることを特徴とする請求項4乃至10のいずれかに記載の液晶表示素子用シール剤組成物。

【請求項12】 (1)エポキシ樹脂が、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂の群から選ばれた一種または2種以上を含有してなることを特徴とする請求項4乃至11のいずれかに記載の液晶表示素子用シール剤組成物。

【請求項13】 潜在性エポキシ硬化剤(2)がジヒドロジド化合物及びまたは多価フェノール樹脂及びまたはイミダゾール化合物—エポキシ樹脂アダクト体ならびにその錯体の一種または二種以上である事を特徴とする請求項4乃至12のいずれかに記載の液晶表示素子用シール剤組成物。

【請求項14】 ジヒドロジド化合物が炭素数4乃至2のジカルボン酸から誘導されたジヒドロジド化合物類の1種または2種以上とする事を特徴とする請求項13に記載の液晶表示素子用シール剤組成物。

【請求項15】 多価フェノール樹脂が以下の(2-1)乃至(2-14)から選ばれた1種または2種以上からなる事を特徴とする請求項4乃至14のいずれかに記載の液晶表示素子用シール剤組成物。

(2-1) フェノールノボラック樹脂

(2-2) エステル化変性ノボラック樹脂

(2-3) フェノールアラルキル樹脂

(2-4) エステル化変性アラルキル樹脂

(2-5) ナフトール樹脂

(2-6) エステル化変性ナフトール樹脂

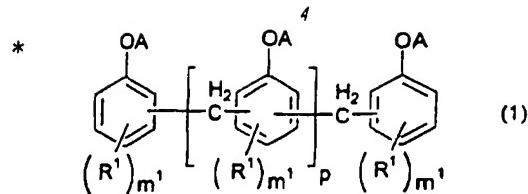
(2-7) ナフトールアラルキル樹脂

(2-8) エステル化変性ナフトールアラルキル樹脂

(2-9) 脂環化合物変性ノボラック樹脂

(2-10) エステル化脂環化合物変性ノボラック樹脂

(3)

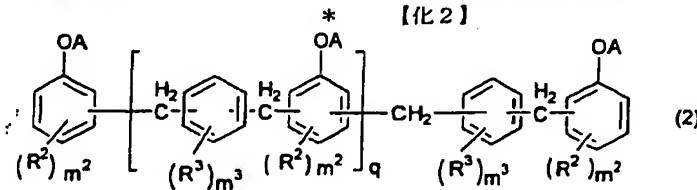


(式中、 R^1 は水素原子、ハロゲン原子、アシルオキシ基、炭素数1乃至10の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数1乃至10のアルコキシ基あるいはフェニル基を表し、 m^1 は1乃至3の整数を示し、 m^1 は同じであっても異なっていても良い。繰り返し単位数 p は0乃至100の整数の範囲である。繰り返し単位 $p=0$ はビスフェノール誘導体を表す。)

【請求項16】 多価フェノール樹脂が(2-1)、(2-3)、(2-5)、(2-7)、(2-13)から選ばれた1種、及び(2-2)、(2-4)、(2-6)、(2-8)、(2-14)から選ばれたフェノール性水酸基の90モル%以上がアシル化されてなる1種とを質量比で1:99乃至99:1の割合で用いる事を特徴とする請求項15記載の液晶表示素子用シール剤組成物。

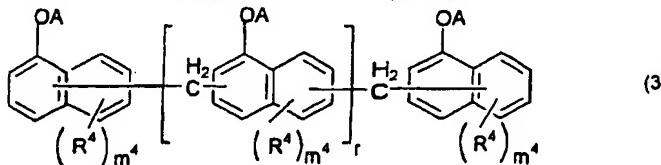
【請求項17】 多価フェノール樹脂が(2-1)フェノールノボラック樹脂及びまたは(2-2)エステル化変性ノボラック樹脂であり、その(2-1)が下記一般式(1)【化1】で示され、かつ式中、Aが水素原子で表されるフェノールノボラック樹脂であり、また、(2-2)が下記一般式(1)【化1】で表され、かつ式中、Aは水素原子または芳香族アシル基、脂肪族アシル基を表し、水素原子/アシル基のモル比が90/10乃至0/100の範囲で表されるエステル化変性ノボラック樹脂である事を特徴とする請求項15または16に記載の液晶表示素子用シール剤組成物。

【化1】



(式中、 R^2 は水素原子、ハロゲン原子、アシルオキシ基、炭素数1乃至10の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数1乃至10のアルコキシ基あるいはフェニル基を表し、 m^2 は1乃至3の整数を示し、 m^2 は同じであっても異なっていても良い。 R^3 は水素原子あるいはメチル基を表し、 m^3 は1乃至3の整数を表し、繰り返し単位数 q は0乃至100の整数の範囲である。繰り返し単位 $q=0$ はビスフェノール誘導体を表す。)

【請求項19】 多価フェノール樹脂が(2-5)ナフトール樹脂及びまたは(2-6)エステル化変性ナフト



(式中、 R^4 は水素原子、ハロゲン原子、アシルオキシ基、炭素数1乃至10の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数1乃至10のアルコキシ基あるいはフェニ

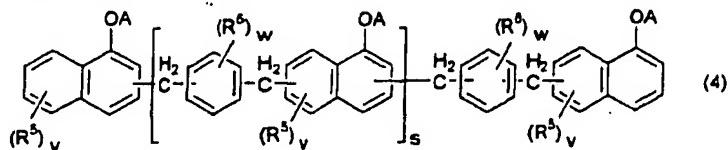
ル基を表し、 m^4 は1乃至3の整数を示し、 m^4 は同じであっても異なっていても良い。繰り返し単位数 r は0乃至100の整数の範囲である。繰り返し単位 $r=0$ はビ

【化3】

ル基を表し、 m^4 は1乃至3の整数を示し、 m^4 は同じであっても異なっていても良い。繰り返し単位数 r は0乃至100の整数の範囲である。繰り返し単位 $r=0$ はビ

スナフトールを表す。)

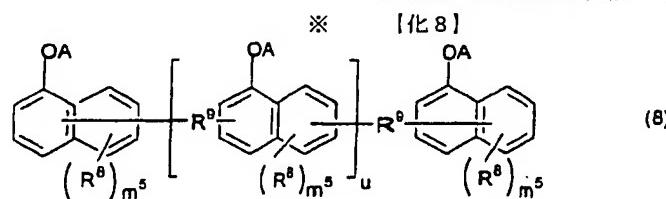
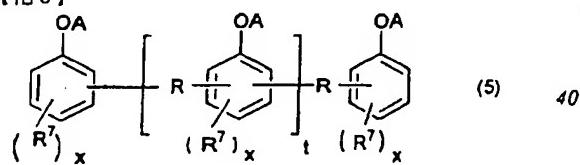
【請求項20】 多価フェノール樹脂が(2-7)ナフトールアラルキル樹脂及びまたは(2-8)エステル化変性ナフトールアラルキル樹脂であり、その(2-7)が下記一般式(4)【化4】で示され、かつ式中、Aが水素原子で表されるナフトールアラルキル樹脂であり、かつまた(2-8)が下記一般式(4)【化4】で表さ*



(式中、R⁵は水素原子、ハロゲン原子、アシルオキシ基、炭素数1乃至10の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数1乃至10のアルコキシ基あるいはフェニル基を表し、vは1乃至3の整数を示し、vは同じであっても異なっていても良い。R⁶は水素原子、ハロゲン原子、アシルオキシ基、炭素数1乃至10の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数1乃至10のアルコキシ基あるいはフェニル基を表し、wは1乃至3の整数を示し、wは同じであっても異なっていても良い。繰り返し単位数sは0乃至100の整数の範囲である。繰り返し単位s=0はビスナフトール誘導体を表す。)

【請求項21】 多価フェノール樹脂が(2-9)脂環式化合物変性ノボラック樹脂及びまたは(2-10)エステル化脂環式化合物変性ノボラック樹脂であり、その(2-9)が下記一般式(5)【化5】で示され、かつ式中、Aが水素原子で表される脂環式化合物変性フェノールノボラック樹脂であり、かつまた(2-10)が下記一般式(5)【化5】で表され、かつ式中、Aは水素原子または芳香族アシル基、脂肪族アシル基を表し、水素原子/アシル基のモル比が90/10乃至0/100の範囲で表されるエステル化脂環化合物変性フェノールノボラック樹脂である事を特徴とする請求項15または16に記載の液晶表示素子用シール剤組成物。

【化5】



※

【化8】

(8)

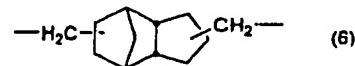
(式中、R⁸は水素原子、ハロゲン原子、アシルオキシ基、炭素数1乃至10の直鎖、分岐または環状のアルキ

*れ、かつ式中、Aは水素原子または芳香族アシル基、脂肪族アシル基を表し、水素原子/アシル基のモル比が90/10乃至0/100の範囲で表されるエステル化変性ナフトールアラルキル樹脂である事を特徴とする請求項15または16に記載の液晶表示素子用シール剤組成物。

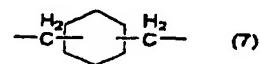
【化4】

※(式中、R⁷は水素原子、ハロゲン原子、アシルオキシ基、炭素数1乃至10の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数1乃至10のアルコキシ基あるいはフェニル基を表し、xは1乃至3の整数を示し、xは同じであっても異なっていても良い。Rは下記一般式(6)【化6】あるいは下記一般式(7)【化7】に示されるような脂肪族環を表し、繰り返し単位数tは0乃至100の整数の範囲である。繰り返し単位t=0はビスフェノール誘導体を表す。)

【化6】



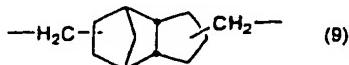
【化7】



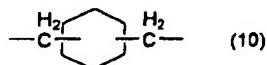
【請求項22】 多価フェノール樹脂が(2-11)脂環式化合物変性ナフトール樹脂及びまたは(2-12)エステル化脂環式化合物変性ナフトール樹脂であり、その(2-11)が下記一般式(8)【化8】で示され、かつ式中、Aが水素原子で表される脂環式化合物変性ナフトールノボラック樹脂であり、かつまた(2-12)が下記一般式(8)【化8】で示され、かつ式中、Aは水素原子または芳香族アシル基、脂肪族アシル基を表し、水素原子/アシル基のモル比が90/10乃至0/100の範囲で表されるエステル化脂環化合物変性ナフトール樹脂である事を特徴とする請求項15または16に記載の液晶表示素子用シール剤組成物。

ル基、炭素数1乃至 m^5 は同じであっても異なっていても良い。R⁹は下記一般式(9)【化9】あるいは下記一般式(10)【化10】に示されるような脂肪族環を表し、繰り返し単位数nは0乃至100の整数の範囲である。繰り返し単位u=0はビスフェノール誘導体を表す。)

【化9】



【化10】



【請求項23】 多価フェノール樹脂が(2-13)多環芳香族化合物変性ノボラック樹脂及びまたは(2-14)そのエステル化物であり、(2-13)として、軽重質油留分に由来する3乃至4環の縮合多環芳香族炭化水素化合物の存在下にフェノール類とホルムアルデヒドとを酸触媒存在下に作用させて得られた前記縮合多環芳香核とフェノール核とがメチレン結合でランダムに三次元配置で結合してなる縮合多環芳香族化合物変性フェノール樹脂であり、かつまた(2-14)として、該(2-13)のフェノール性水酸基の10乃至100モル%を更に芳香族及びまたは脂肪族アシル化変性させてなるエステル化物とする事を特徴とする請求項15または16に記載の液晶表示素子用シール剤組成物。

【請求項24】 潜在性エポキシ硬化剤(2)が、請求項15乃至23のいずれかに記載されたフェノール樹脂の2種以上またはそれぞれ異なるフェノール樹脂とエステル化変性物とを併用するまたは同種のエステル変性物の2種以上からなり、液晶表示素子用シール剤組成物中に10乃至50質量%含有させてなることを特徴とする請求項4乃至14のいずれかに記載の液晶表示素子用シール剤組成物。

【請求項25】 solubility parameter(s p値)が1.1乃至15(cal/cm³)^{1/2}の親水性ポリマー微粒子(4)が、GPCのポリスチレン換算質量平均分子量で1,000乃至500,000にあるポリアクリロニトリルまたは同アクリロニトリル共重合体であり、その最大粒子径(d⁹⁰)が5μ以下である事を特徴とする請求項4乃至24のいずれかに記載の液晶表示素子用シール剤組成物。

【請求項26】 solubility parameter(s p値)が1.1乃至15(cal/cm³)^{1/2}の親水性ポリマー微粒子(4)が、GPCのポリスチレン換算質量平均分子量で1,000乃至500,000のネマチック型液晶性ポリマーである事を特徴とする請求項4乃至25のいずれかに記載の液晶表示素子用シール剤組成物。

【請求項27】 0℃以下の軟化点温度を持つ疎水性

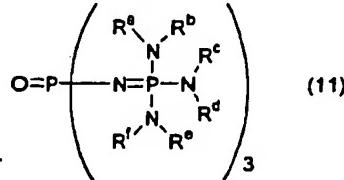
ゴム状ポリマー微粒子(6)が、solubility parameter(s p値)が11.1乃至15(cal/cm³)^{1/2}の親水性ポリマー微粒子(4)のコア物質となっている事を特徴とする請求項5乃至26のいずれかに記載の液晶表示素子用シール剤組成物。

【請求項28】 硬化促進剤(5)がジメチルアミン2モルとジイソシアート化合物の1乃至1.2モルとの付加体である事を特徴とする請求項4乃至27のいずれかに記載の液晶表示素子用シール剤組成物。

【請求項29】 硬化促進剤(5)がイミダゾールエポキシアクト体及びまたはその多価フェノール樹脂錯体またはマイクロカプセル体である事を特徴とする請求項4乃至28のいずれかに記載の液晶表示素子用シール剤組成物。

【請求項30】 硬化促進剤(5)が下記一般式(11)【化11】で表されるfosfaffazene化合物またはそのマイクロカプセル化物である事を特徴とする請求項4乃至29のいずれかに記載の液晶表示素子用シール剤組成物。

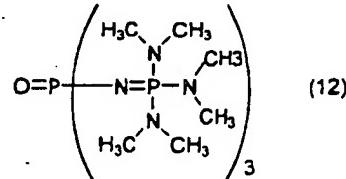
20 【化11】



(但し、式中R^a乃至R^eは水素原子、炭素数1乃至10の直鎖、分岐、環状のアルキル基あるいは炭素数6乃至10のアリール基またはアラルキル基を示し、全て同一でもそれぞれ異なっていても良い。)

【請求項31】 硬化促進剤(5)が下記一般式(12)【化12】で表されるfosfaffazene化合物である事を特徴とする請求項4乃至29のいずれかに記載の液晶表示素子用シール剤組成物。

【化12】



【請求項32】 0℃以下の軟化点温度を持つ疎水性ゴム状ポリマー微粒子(6)が0.05乃至2μmの一次粒子径を持ちかつ架橋性ゴム粒子であることを特徴とする請求項5乃至31のいずれかに記載の液晶表示素子用シール剤組成物。

【請求項33】 0℃以下の軟化点温度を持つ疎水性ゴム状ポリマー微粒子(6)がアクリルゴムまたはシリコンゴムまたはオレフィンゴムである事を特徴とする請求項5乃至32のいずれかに記載の液晶表示素子用シール

剤組成物。

【請求項34】無機質充填剤(3)の少なくとも一部が、(1)エポキシ樹脂及び/又は(7)シランカップリング剤とのグラフト体であり、その繰り返し溶剤洗浄法で求めた質量増加率で表されるグラフト率が、(3)の100質量部当たりグラフト結合した(1)エポキシ樹脂と(7)シランカップリング剤の総和で1乃至50質量部であることを特徴とする請求項4乃至33のいずれかに記載の液晶表示素子用シール剤組成物。

【請求項35】請求項1乃至34のいずれかに記載の液晶表示素子用シール剤組成物をガラス製またはプラスチック製の液晶セル用基板の接合シール構成部位に印刷またはディスペンス塗布し、50乃至120℃の温度でプレキュア後、20乃至50℃まで冷却し必要に応じてセルギャップ剤を振りまいた該基盤上に液晶素子を構成する上で必要かつ十分な量のネマチック型液晶を滴下後、前記処理を実施していない基板で空気を閉じ込めない様にネマチック型液晶を封入させて張り合わせ固定し、その対基板を80℃乃至200℃で熱圧縮処理し、該対基板を1乃至7μmの範囲で均質な厚みに接合固定させる。しかる後、脱気孔を二液型液晶シール剤組成物または紫外線硬化型液晶シール剤組成物で封孔させて得る事を特徴とする液晶表示素子の製造方法。

【請求項36】請求項35に記載の液晶表示素子の製造方法によって得られたネマチック型の液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は液晶表示素子用シール剤組成物およびネマチック型の液晶表示素子の製造方法ならびにネマチック型の液晶表示素子に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、パソコン用コンピューターをはじめ各種機器の表示パネルとして軽量薄型の特徴を有した液晶表示パネルが広く使用されるようになった。またその使用環境も厳しくなっていると共に液晶表示セルも大型化均質かつ高品位な物が望まれている。ところで、液晶表示素子用シール剤組成物とは、液晶表示素子を構成する部材として重要な透明電極や配向膜を適宜配した透明なガラス基板又は同プラスチック基板の間に液晶を封入し、それが外部に漏れないように封じ込めたセルを形成するために用いられる熱硬化性樹脂組成物を言う。

【0003】一液型熱硬化性の液晶表示素子用シール剤組成物としては、例えば、溶剤を適宜含むエポキシ主剤と潜在性エポキシ硬化剤及び無機質充填剤等からなる一液型熱硬化性の液晶表示セル用シール材組成物が数多く提案されている。該提案組成物群は、液晶セルのシール特性に関する基本的な性能、すなわち常態下の接着シール性、耐熱性、電気絶縁性、初期液晶非汚染性等は満足されるレベルにあるとされる。

【0004】液晶表示素子の製造方法は該液晶表示素子

用シール剤組成物を用いて上下基板を接着し、空セルを製造後に注入孔より真空下に液晶が注入され、更に該注入孔を封孔して液晶セルを製造する方式に好ましく採用されている実態がある。ところで前記した方式では一端空セルを製造する工程と液晶注入する工程ならびに封孔する工程となる事から統じて長時間作業を必要とし液晶表示素子の生産性に限界があるとされる。即ち、液晶表示素子の高生産性を發揮する上では前記のうち空セル製造工程と液晶注入工程と一緒に行う事が可能であれば好都合であるが、その課題に適合できる高性能な液晶表示素子用シール剤組成物が見当たらない現状にある。

【0005】空セル製造工程と液晶注入工程を一緒にを行う一つの製造方法例として、例えば、対基板の一方の面に塗布しプレキュア養生→冷却後、必要に応じてギャップコントロール剤を振りまいた該基板上に、セル構成上必要十分な液晶を滴下させてもう一方の対基板で空気を封入させない様に液晶を封入張り合わせる新たな方法(以下の記載では単に液晶封止セル化一段製造法と呼ぶこととする。)の採用では、接着シール面は液晶が濡れたガラス面(液晶が濡れた配向膜処理ガラス面や同透明電極面を含む)または同プラスチックフィルム面(液晶が濡れた配向膜処理ガラス面や同透明電極面を含む)となる事が避けられず、シール性の確保難、接着信頼性が不十分となる課題、また更には高温高湿下での液晶表示機能の長期耐久性を損なう課題等を合わせて解決する必要がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】前記した社会的背景から、解決すべき課題とは、ネマチック型液晶が濡れたガラス面または同プラスチックフィルム面に対する優れた接着シール性と液晶表示機能耐久性とを同時に付与できる液晶表示素子用シール剤組成物を提供することにある。より詳しくは、封孔工程を除く液晶封入セル化製造工程を一段で可能とすると共に、そのシール剤硬化体の水蒸気ガスバリヤー性の指標である60℃透湿度が、高くとも $200\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ h}$ 未満、そのシール剤硬化体の寸法安定性の指標である吸水率が3質量%未満、遊離イオン濃度の指標として硬化前の液晶表示素子用シール剤組成物の硬化体と10倍質量の40℃乃至80℃超純水とを接触させた後、分離した抽出水のイオン伝導度で $20\mu\text{s/cm}$ 以下といった機能を併せ持つ液晶表示素子用シール剤組成物の提供ならびにその液晶表示素子用シール剤組成物を用いて成るネマチック型の液晶表示素子製造方法を提供する事にある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、エポキシ樹脂、潜在性エポキシ硬化剤、無機質充填剤、特定の親水性ポリマー微粒子、特定の疎水性ゴム状微粒子、特定の硬化促進剤、必要に応じて更に特定のシランカップリング剤、特定のギャップ出しコントロール剤とをそれぞ

11

れ特定範囲とする組成物にすることにより上記問題を解決することを見出し本発明を完成した。

【0008】すなわち、下記[1]乃至[3]を提供するものである。

[1]エポキシ樹脂組成物であって、該組成物とネマチック型液晶とを接触させながら硬化させた際に、該硬化体中にネマチック型液晶が0.1乃至30質量%包含された硬化体を生成する事を特徴とする液晶表示素子用シール剤組成物。

[2]エポキシ樹脂組成物が、(イ)該組成物の硬化体の硬化膜100μm厚みの硬化膜を通過する60℃透湿度が200g/m²・24hrs未満であり、(ロ)該組成物の硬化体の沸騰水浸漬30分後の吸水率が3質量%未満である事を特徴とする[1]記載の液晶表示素子用シール剤組成物。

[3]エポキシ樹脂組成物が一液型エポキシ樹脂組成物または二液型エポキシ樹脂組成物であると共に、(ハ)該組成物の硬化体とその10倍量の超純水とを接触させて得られる水溶液のイオン伝導度が20μs/cm以下である事を特徴とする[1]または[2]記載の液晶表示素子用シール剤組成物。

【0009】[4]エポキシ樹脂組成物

(1)エポキシ樹脂 20及至83.99質量%

(2)潜在性エポキシ硬化剤 10及至35質量%

(3)無機質充填剤 5及至50質量%

(4) solubility parameter(s p 値)が11.1乃至15(c al/cm³)^{1/2}の親水性ポリマー微粒子 1乃至20質量%

(5)硬化促進剤 0.01乃至5質量%

からなる一液型エポキシ樹脂組成物である事を特徴とする液晶表示素子用シール剤組成物。

[5]エポキシ樹脂組成物が

(1)エポキシ樹脂 20及至82.99質量%

(2)潜在性エポキシ硬化剤 10及至35質量%

(3)無機質充填剤 5及至50質量%

(4) solubility parameter(s p 値)が11.1乃至15(c al/cm³)^{1/2}の親水性ポリマー微粒子 1乃至10質量%

(5)硬化促進剤 0.01乃至5質量%

(6)60℃以下の軟化点温度を持つ疎水性ゴム状ポリマー微粒子 1及至20質量%

からなる一液型エポキシ樹脂組成物である事を特徴とする液晶表示素子用シール剤組成物。

【0010】[6]液晶表示素子用シール剤組成物が、ネマチック型液晶と接触させながら硬化させた際に、該硬化体中にネマチック型液晶が0.1乃至30質量%包含された硬化体を生成する事を特徴とする[4]または[5]記載の液晶表示素子用シール剤組成物。

[7]液晶表示素子用シール剤組成物の硬化体が、(イ)該組成物の硬化体の硬化膜100μm厚みの硬化膜を通過する60℃透湿度が200g/m²・24hrs未満で

12

あり、(ロ)該組成物の硬化体の沸騰水浸漬30分後の吸水率が3質量%未満である事を特徴とする[6]記載の液晶表示素子用シール剤組成物。

[8]エポキシ樹脂組成物が一液型エポキシ樹脂組成物であると共に、(ハ)該組成物の硬化体とその10倍量の超純水とを接触させて得られる水溶液のイオン伝導度が20μs/cm以下である事を特徴とする[6]または[7]記載の液晶表示素子用シール剤組成物。

[9]請求項4乃至8のいずれかに記載の組成物100質量部に対し、更に(7)として、シランカップリング剤の0.1乃至5質量部を含有させて成る事を特徴とする

[4]乃至[8]のいずれか記載の液晶表示素子用シール剤組成物。

[10]請求項4乃至9のいずれかに記載の組成物100質量部に対し、更に(8)ギャップ出しコントロール剤の0.1乃至5質量部を含有させて成る事を特徴とする

[4]乃至[9]のいずれか記載の液晶表示素子用シール剤組成物。

【0011】[11](1)エポキシ樹脂が、一分子中にエポキシ基を重量平均1.7個以上持ちかつ加水分解性塩素濃度が200ppm以下からなることを特徴とする

[4]乃至[10]のいずれかに記載の液晶表示素子用シール剤組成物。

[12] (1)エポキシ樹脂が、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂の群から選ばれた一種または2種以上を含有してなることを特徴とする[4]乃至[11]のいずれかに記載の液晶表示素子用シール剤組成物。

[13]潜在性エポキシ硬化剤(2)がジヒドラジド化合物及びまたは多価フェノール樹脂及びまたはイミダゾール化合物ーエポキシ樹脂アダクト体ならびにその錯体の一種または二種以上である事を特徴とする[4]乃至[12]のいずれかに記載の液晶表示素子用シール剤組成物。

[14]ジヒドラジド化合物が炭素数4乃至22のジカルボン酸から誘導されたジヒドラジド化合物類の1種または2種以上とする事を特徴とする[13]に記載の液晶表示素子用シール剤組成物。

[15]多価フェノール樹脂が以下の(2-1)乃至(2-14)から選ばれた1種または2種以上からなる事を特徴とする[4]乃至[14]のいずれかに記載の液晶表示素子用シール剤組成物。

(2-1)フェノールノボラック樹脂

(2-2)エステル化変性ノボラック樹脂

(2-3)フェノールアラルキル樹脂

(2-4)エステル化変性アラルキル樹脂

(2-5)ナフトール樹脂

(2-6)エステル化変性ナフトール樹脂

(2-7)ナフトールアラルキル樹脂

50

13

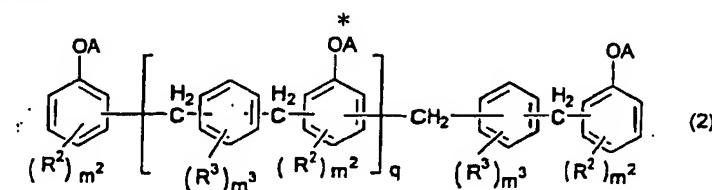
- (2-8) エステル化変性ナフトールアラルキル樹脂
 (2-9) 脂環化合物変性ノボラック樹脂
 (2-10) エステル化脂環化合物変性ノボラック樹脂
 (2-11) 脂環化合物変性ナフトール樹脂
 (2-12) エステル化脂環化合物変性ナフトール樹脂
 (2-13) 多環芳香族化合物変性ノボラック樹脂
 (2-14) エステル化多環芳香族化合物変性ノボラック樹脂

【0012】[16]多価フェノール樹脂が(2-1)、
 (2-3)、(2-5)、(2-7)、(2-13)から選ばれた1種、及び(2-2)、(2-4)、(2-6)、(2-8)、(2-14)から選ばれたフェノール性水酸基の90モル%以上がアシル化されてなる1種とを質量比で1:9.9乃至99:1の割合で用いる事を特徴とする[15]記載の液晶表示素子用シール剤組成物。

【17】多価フェノール樹脂が(2-1)フェノールノボラック樹脂及びまたは(2-2)エステル化変性ノボラック樹脂であり、その(2-1)が下記一般式(1)

【化13】で示され、かつ式中、Aが水素原子で表されるフェノールノボラック樹脂であり、また、(2-2)が下記一般式(1)【化13】で表され、かつ式中、Aは水素原子または芳香族アシル基、脂肪族アシル基を表し、水素原子/アシル基のモル比が90/10乃至0/100の範囲で表されるエステル化変性ノボラック樹脂である事を特徴とする[15]または[16]に記載の液晶表示素子用シール剤組成物。

【0013】

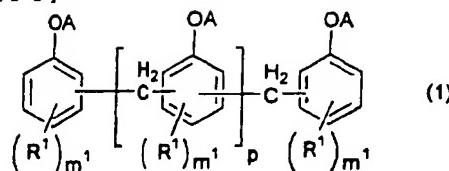


(式中、R²は水素原子、ハロゲン原子、アシルオキシ基、炭素数1乃至10の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数1乃至10のアルコキシ基あるいはフェニル基を表し、m²は1乃至3の整数を示し、m²は同じであっても異なっていても良い。R³は水素原子あるいはメチル基を表し、m³は1乃至3の整数を表し、繰り返し単位数qは0乃至100の整数の範囲である。繰り返し単位q=0はビスフェノール誘導体を表す。)

【19】多価フェノール樹脂が(2-5)ナフトール樹脂及びまたは(2-6)エステル化変性ナフトール樹脂であり、その(2-5)が下記一般式(3)【化15】で

14

* [化13]



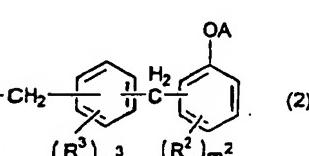
(式中、R¹は水素原子、ハロゲン原子、アシルオキシ基、炭素数1乃至10の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数1乃至10のアルコキシ基あるいはフェニル基を表し、m¹は1乃至3の整数を示し、m¹は同じであっても異なっていても良い。繰り返し単位数pは0乃至100の整数の範囲である。繰り返し単位p=0はビスフェノール誘導体を表す。)

【18】多価フェノール樹脂が(2-3)フェノールアラルキル樹脂及びまたは(2-4)エステル化変性アラルキル樹脂であり、その(2-3)が下記一般式(2)

【化14】で示され、かつ式中、Aが水素原子で表されるフェノールアラルキル樹脂であり、かつまた、(2-4)が下記一般式(2)【化14】で示され、かつ式中、Aは水素原子または芳香族アシル基、脂肪族アシル基を表し、水素原子/アシル基のモル比が90/10乃至0/100の範囲であらわされるエステル化変性アラルキル樹脂である事を特徴とする[15]または[16]に記載の液晶表示素子用シール剤組成物。

【0014】

【化14】



示され、かつ式中、Aが水素原子で表されるナフトール樹脂であり、かつまた、(2-6)が下記一般式(3)

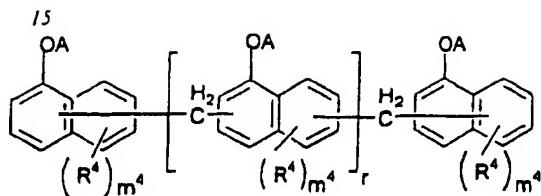
【化15】で示され、かつ式中、Aは水素原子または芳香族アシル基、脂肪族アシル基を表し、水素原子/アシル基のモル比が90/10乃至0/100の範囲で表されるエステル化変性ナフトール樹脂である事を特徴とする[15]または[16]に記載の液晶表示素子用シール剤組成物。

【0015】

【化15】

40

(9)

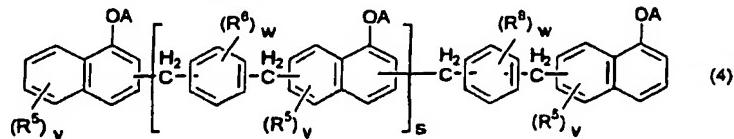


16

(3)

(式中、 R^4 は水素原子、ハロゲン原子、アシルオキシ基、炭素数1乃至10の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数1乃至10のアルコキシ基あるいはフェニル基を表し、 m^4 は1乃至3の整数を示し、 m^4 は同じであっても異なっていても良い。繰り返し単位数 r は0乃至100の整数の範囲である。繰り返し単位 $r=0$ はビスナフトールを表す。)

[20]多価フェノール樹脂が(2-7)ナフトールアラルキル樹脂及びまたは(2-8)エステル化変性ナフトールアラルキル樹脂であり、その(2-7)が下記一般*



(式中、 R^5 は水素原子、ハロゲン原子、アシルオキシ基、炭素数1乃至10の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数1乃至10のアルコキシ基あるいはフェニル基を表し、 v は1乃至3の整数を示し、 v は同じであっても異なっていても良い。 R^6 は水素原子、ハロゲン原子、アシルオキシ基、炭素数1乃至10の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数1乃至10のアルコキシ基あるいはフェニル基を表し、 w は1乃至3の整数を示し、 w は同じであっても異なっていても良い。繰り返し単位数 s は0乃至100の整数の範囲である。繰り返し単位 $s=0$ はビスナフトール誘導体を表す。)

[0017][21]多価フェノール樹脂が(2-9)脂環式化合物変性ノボラック樹脂及びまたは(2-10)エステル化脂環式化合物変性ノボラック樹脂であり、その(2-9)が下記一般式(5)[化17]で示され、かつ式中、Aが水素原子で表される脂環式化合物変性フェノールノボラック樹脂であり、かつまた(2-10)が下記一般式(5)[化17]で表され、かつ式中、Aは水素原子または芳香族アシル基、脂肪族アシル基を表し、水素原子/アシル基のモル比が90/10乃至0/100の範囲で表されるエステル化脂環式化合物変性フェノールノボラック樹脂である事を特徴とする[15]または[16]に記載の液晶表示素子用シール剤組成物。

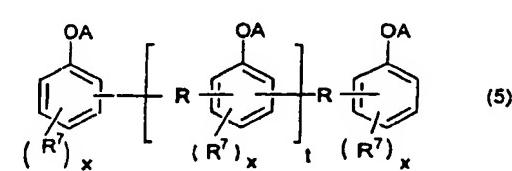
【0018】

【化17】

*式(4)[化16]で示され、かつ式中、Aが水素原子で表されるナフトールアラルキル樹脂であり、かつまた(2-8)が下記一般式(4)[化16]で表され、かつ式中、Aは水素原子または芳香族アシル基、脂肪族アシル基を表し、水素原子/アシル基のモル比が90/10乃至0/100の範囲で表されるエステル化変性ナフトールアラルキル樹脂である事を特徴とする[15]または[16]に記載の液晶表示素子用シール剤組成物。

【0016】

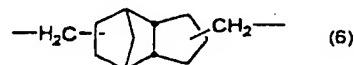
【化16】



(式中、 R^7 は水素原子、ハロゲン原子、アシルオキシ基、炭素数1乃至10の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数1乃至10のアルコキシ基あるいはフェニル基を表し、 x は1乃至3の整数を示し、 x は同じであっても異なっていても良い。Rは下記一般式(6)[化18]あるいは下記一般式(7)[化19]に示されるような脂肪族環を表し、繰り返し単位数 t は0乃至100の整数の範囲である。繰り返し単位 $t=0$ はビスフェノール誘導体を表す。)

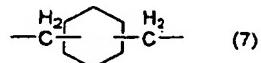
【0019】

【化18】



【0020】

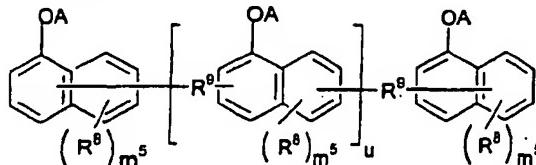
【化19】



[0021][22]多価フェノール樹脂が(2-11)脂環式化合物変性ナフトール樹脂及びまたは(2-12)エステル化脂環式化合物変性ナフトール樹脂であ

17

り、その(2-11)が下記一般式(8)【化20】で示され、かつ式中、Aが水素原子で表される脂環式化合物変性ナフトールノボラック樹脂であり、かつまた(2-12)が下記一般式(8)【化20】で表され、かつ式中、Aは水素原子または芳香族アシル基、脂肪族アシル基を表し、水素原子/アシル基のモル比が90/10*

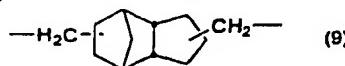


(8)

(式中、R⁸は水素原子、ハロゲン原子、アシルオキシ基、炭素数1乃至10の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数1乃至m⁵は同じであっても異なっていても良い。R⁶は下記一般式(9)【化21】あるいは下記一般式(10)【化22】に示されるような脂肪族環を表し、繰り返し単位数uは0乃至100の整数の範囲である。繰り返し卖u=0はビスフェノール誘導体を表す。)

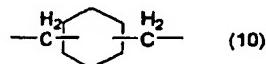
【0023】

【化21】



【0024】

【化22】



【0025】[23]多価フェノール樹脂が(2-13)多環芳香環化合物変性ノボラック樹脂及びまたは(2-14)そのエステル化物であり、(2-13)として、軽重質油留分に由来する3乃至4環の縮合多環芳香族化水素化合物の存在下にフェノール類とホルムアルデヒドとを酸触媒存在下に作用させて得られた前記縮合多環芳香核とフェノール核とがメチレン結合でランダムに三次元配置で結合してなる縮合多環芳香族化合物変性フェノール樹脂であり、かつまた(2-14)として、該(2-13)のフェノール性水酸基の10乃至100モル%を更に芳香族及びまたは脂肪族アシル化変性せざるエステル化物とする事を特徴とする[15]または[16]に記載の液晶表示素子用シール剤組成物。

[24]潜在性エポキシ硬化剤(2)が、[15]乃至[23]のいずれかに記載されたフェノール樹脂の2種以上またはそれぞれ異なるフェノール樹脂とエステル化変性物とを併用するまたは同種のエステル変性物の2種以上からなり、液晶表示素子用シール剤組成物中に10乃至50質量%含有させてなることを特徴とする[4]乃至[14]のいずれかに記載の液晶表示素子用シール剤組成物。

*乃至0/100の範囲で表されるエステル化脂環化合物変性ナフトール樹脂である事を特徴とする[15]または[16]に記載の液晶表示素子用シール剤組成物。

【0022】

【化20】

物。

【0026】[25]solubility parameter(s p値)が11.1乃至15(cal/cm³)^{1/2}の親水性ポリマー微粒子(4)が、GPCのポリスチレン換算質量平均分子量で1,000乃至500,000にあるポリアクリロニトリルまたは同アクリロニトリル共重合体であり、その最大粒子径(d^{0.9})が5μ以下である事を特徴とする[4]乃至[24]のいずれかに記載の液晶表示素子用シール剤組成物。

【26】solubility parameter(s p値)が11.1乃至15(cal/cm³)^{1/2}の親水性ポリマー微粒子(4)が、GPCのポリスチレン換算質量平均分子量で1,000乃至500,000のネマチック型液晶性ポリマーである事を特徴とする[4]乃至[25]のいずれかに記載の液晶表示素子用シール剤組成物。

【27】0℃以下の軟化点温度を持つ疎水性ゴム状ポリマー微粒子(6)が、solubility parameter(s p値)が11.1乃至15(cal/cm³)^{1/2}の親水性ポリマー微粒子(4)のコア物質となっている事を特徴とする[5]乃至[26]のいずれかに記載の液晶表示素子用シール剤組成物。

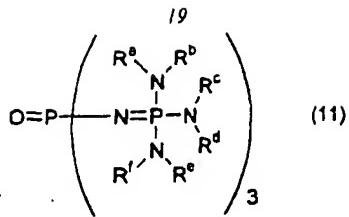
【28】硬化促進剤(5)がジメチルアミン2モルとジイソシアナート化合物の1乃至1.2モルとの付加体である事を特徴とする[4]乃至[27]のいずれかに記載の液晶表示素子用シール剤組成物。

【29】硬化促進剤(5)がイミダゾールエポキシアダクト体及びまたはその多価フェノール樹脂錯体またはマイクロカプセル体である事を特徴とする[4]乃至[28]のいずれかに液晶表示素子用シール剤組成物。

【30】硬化促進剤(5)が下記一般式(11)【化23】で表される fosfazene 化合物またはそのマイクロカプセル化物である事を特徴とする[4]乃至[29]のいずれかに記載の液晶表示素子用シール剤組成物。

【0027】

【化23】

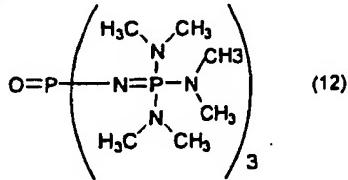


(但し、式中R⁰乃至R¹は水素原子、炭素数1乃至10の直鎖、分岐、環状のアルキル基あるいは炭素数6乃至10のアリール基またはアラルキル基を示し、全て同一でもそれぞれ異なっていてもよい。)

[31]硬化促進剤(5)が下記一般式(12)[化24]で表されるfosfazene化合物である事を特徴とする[4]乃至[29]のいずれかに記載の液晶表示素子用シール剤組成物。

[0028]

〔化24〕



【0029】[32]0℃以下の軟化点温度を持つ疎水性ゴム状ポリマー微粒子(6)が0.05乃至2μmの一次粒子径を持ちかつ架橋性ゴム粒子であることを特徴とする[5]乃至[31]のいずれかに記載の液晶表示素子用シール剤組成物。

[33] 0°C以下の軟化点温度を持つ疎水性ゴム状ポリマー微粒子(6)がアクリルゴムまたはシリコンゴムまたはオレフィンゴムである事を特徴とする[5]乃至[32]のいずれかに液晶表示素子用シール剤組成物。

[34]無機質充填剤(3)の少なくとも一部が、(1)エポキシ樹脂及び/又は(7)シランカップリング剤とのグラフト体であり、その繰り返し溶剤洗浄法で求めた質量増加率で表されるグラフト率が、(3)の100質量部当たりグラフト結合した(1)エポキシ樹脂と

(7) シランカップリング剤の総和で1乃至50質量部であることを特徴とする請求項[4]乃至[33]のいずれかに記載の液晶表示素子用シール剤組成物。

[35] [1]乃至[34]のいずれかに記載の液晶表示素子用シール剤組成物をガラス製またはプラスチック製の液晶セル用基板の接合シール構成部位に印刷またはディスペンス塗布し、50乃至120°Cの温度でプレキュア一後、20乃至50°Cまで冷却し必要に応じてセルギャップ剤を振りまいた該基盤上に液晶素子を構成する上で必要かつ十分な量のネマチック型液晶を滴下後、前記処理を実施していない基板で空気を閉じ込めない様にネマチック型液晶を封入させて張り合わせ固定し、その対基板を80°C乃至200°Cで熱圧縮処理し、該対基板を1乃至7μmの範囲で均質な厚みに接合固定させる。しか

る後、脱気孔を二液型液晶シール剤組成物または紫外線硬化型液晶シール剤組成物で封孔させて得る事を特徴とする液晶表示素子の製造方法。

[36] [35]に記載の液晶表示素子の製造方法によつて得られたネマチック型の液晶表示素子。

[0030]

【発明の実施の形態】本願発明の液晶表示素子用シール剤組成物とは、液晶表示素子用シール剤組成物が一液型エポキシ樹脂組成物または二液主剤型のエポキシ樹脂組成物からなり、ネマチック型液晶と接触させながら硬化させた際に、該硬化体中にネマチック型液晶が包含された硬化体を生成する機能性が確保されて成る事を特徴とする液晶表示素子用シール剤組成物である。特に好ましくは前記内容と同時に下記の(イ)乃至(ロ)の機能を同時に確保されてなる液晶表示素子用シール剤組成物とする事が好ましい。

(イ) 該組成物の硬化体の硬化膜 $100 \mu\text{m}$ 厚みの硬化膜を通過する 60°C 透湿度が $200 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ 未満である事。

(口) 该組成物の硬化体の沸騰水浸漬 30 分後の吸水率が 3 質量%未満である事。

【0031】本発明の液晶表示素子用シール剤組成物は
【発明が解決しようとする課題】に照らし、前記した要件、すなわち、ネマチック型液晶（以下単にN液晶と呼ぶ）と接触せながら硬化させた際に、該硬化体中にN液晶が0.1乃至30質量%、好ましくは1乃至25質量%、より好ましくは1乃至20質量%包含された硬化体を生成する機能が確保されて成る事が必須要件である。なぜならば、液晶注入セル化一段製造法において

【0032】液晶表示素子用シール剤組成物がN液晶と接触させた状態下に硬化させた際のN液晶取り込み量を定量する方法としては、特に制約する物では無いが、例えば、同質量の液晶表示素子用シール剤組成物を液晶と接触下または非接触下にそれぞれ同一条件下で加熱硬化させ、両者の硬化体質量差を求め、その値をN液晶包含量とする方法。また、N液晶接触下に得た液晶表示素子用シール剤組成物硬化体の既知量をその軟化温度以上に加熱下に溶剤抽出またはソックスレー抽出した抽出液中のN液晶量を測定して求める方法。また更には、硬化体の固体NMRからN液晶分子に帰属するピーク面積等から定量する方法。また更には、硬化体のX線回折、元素分析結果等からN液晶分子に帰属する特定元素に着目した含有量を求め、その値からN液晶量に換算して求める方法等が好ましい例として挙げられる。

【0033】また、液晶表示素子用シール剤組成物硬化体に関わる60℃透湿度特性を前記した様に規定している理由としては、以下の事からである。すなわち、液

21

液晶表示素子用シール剤組成物の硬化膜 $100\mu\text{m}$ 厚みの硬化膜を通過する 60°C 、95%相対湿度環境下24時間水蒸気透過量で表される 60°C 透湿度が、 $200\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hrs}$ 未満であれば、液晶表示素子としての高温高湿環境下の表示耐久安定性を著しく向上できるからである。また、液晶表示素子用シール剤組成物の硬化体の吸水率特性を前記した様に規定している理由としては、硬化体自体の吸水率特性が3質量%以下であれば、得られる液晶表示素子の耐水性ならびに駆動電圧安定性等が実質的に優位に確保出来るからである。本発明の液晶表示素子用シール剤組成物では、硬化体の吸水率特性が好ましくは2質量%未満、特に好ましくは1質量%未満とする事がより好ましい。

【0034】本発明の液晶表示素子用シール剤組成物において、添加助剤として(4) solubility parameter(s p値)が 11.1 乃至 $15(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$ の親水性ポリマー微粒子(4)を含有してなるエポキシ樹脂組成物とする事で上記の液晶面接着信頼性を容易に達成することが可能となった。

【0035】また本発明の液晶表示素子用シール剤組成物では、前記(イ)乃至(ロ)と更に(ハ)を同時に確保させてなる組成物とすることがより好ましい。その液晶表示素子用シール剤組成物硬化体中の遊離イオン濃度の指標として、(ハ)液晶表示素子用シール剤組成物の硬化体とその10倍量の 40°C 乃至 80°C の超純水とを混和抽出させてなる水溶液のイオン伝導度が $20\mu\text{s}/\text{cm}$ 以下である事である。

【0036】本発明の液晶表示素子用シール剤組成物ではイオン伝導度を前記した範囲とする事がより好ましい。イオン伝導度を $20\mu\text{s}/\text{cm}$ 以下とする事により、最終的に得られる液晶表示素子の長期間表示機能性の保持が図れる効果を奏する。より好ましくは $6\mu\text{s}/\text{cm}$ 以下、最も好ましくは $3\mu\text{s}/\text{cm}$ 以下とする事が良い。

【0037】本発明の液晶表示素子用シール剤組成物では、前記(イ)乃至(ハ)と更に前記(ニ)を同時に確保させてなる組成物とすることがより好ましい。その(ニ)とは、 $80^\circ\text{C}/20\text{分}$ ブレキュー後の組成物(以下単にBステージ化組成物とも言う)のE型粘度が、 80°C 乃至 120°C に於いて 5 乃至 $10000\text{Pa}\cdot\text{s}$ の範囲にある事である。

【0038】液晶表示素子用シール剤組成物に関わる性質として、そのBステージ化組成物の 80°C から 120°C の全温度領域に於いてE型粘度を前記の様に満足する事が好ましいとする理由は、以下の事からである。すなわち、液晶表示素子用シール剤組成物の前記Bステージ化組成物の 80°C から 120°C の全温度領域に於いてE型粘度が $5\text{Pa}\cdot\text{s}$ を上回る事で加熱圧縮硬化時にシールラインの安定性が好ましく確保できるからである。また 80°C から 120°C の全温度領域に於いてE型粘度

10

が $10000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下とする事により、加熱圧縮硬化時に所望のギャップコントロールが可能であるからである。

【0039】本発明の液晶表示素子用シール剤組成物では、そのBステージ化組成物の性質として、 80°C から 120°C の全温度領域に於いてE型粘度が 10 乃至 $50000\text{Pa}\cdot\text{s}$ の範囲とする事がより好ましく、特に好ましくは 20 乃至 $10000\text{Pa}\cdot\text{s}$ の範囲である。また、本発明の液晶表示素子用シール剤組成物では、その硬化体の 60°C 透湿度特性が、 $100\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hrs}$ 未満とする事がいっそう好ましく、特に好ましくは $50\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hrs}$ 未満とする事がより好ましい。

【0040】また、液晶表示素子用シール剤組成物の硬化体に関わる性質の内、熱変形温度特性(T_g 特性)を、硬化体のTMA(Termomechanical analysis)より求められた熱変形温度(T_g)が 10 乃至 180°C であれば、得られる液晶表示素子の全世界のあらゆる場で年間を通じた表示信頼性の向上につがるから好ましい。本発明の液晶表示素子用シール剤組成物では熱変形温度が好ましくは 50 乃至 150°C の範囲とする事がより更に好ましい。

【0041】次ぎに本願発明の液晶表示素子用シール剤組成物とは、基本的に、(1)エポキシ樹脂、(2)潜在性エポキシ硬化剤(3)無機質充填剤、(4)solubility parameter(s p値)が 11.1 乃至 $15(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$ の親水性ポリマー微粒子、(5)硬化促進剤、(6) 0°C 以下の軟化点温度を持つ疎水性ゴム状ポリマー微粒子、必要に応じて更に、(7)シランカップリング剤、(8)ギャップ出しコントロール剤、溶剤、熱ゲル化剤、ワックス、レベリング剤、顔料、染料、可塑剤、消泡剤、その他添加剤からなるものである。その構成成分から具体的に説明する。

【0042】【(1)エポキシ樹脂】】本発明に用いられるエポキシ樹脂(1)とは、特に限定するものでは無いが、好ましくは1分子中にエポキシ基を質量平均 1.7 個以上有しつか水分解性塩素濃度が 200ppm 以下からなるエポキシ樹脂であり、より好ましくは1分子中にエポキシ基を質量平均 1.9 個以上、特に好ましくは質量平均 2.0 個以上6個以下である。これらの樹脂はそれぞれ単独でも相異する樹脂の混合物であってもよい。特に好ましくはエポキシ樹脂自体で 120°C 未満の温度下において液体を呈している事が好ましい様例である。1分子中にエポキシ基を質量平均 1.7 個以上することにより熟硬化シール性機能が向上し好ましい。

【0043】エポキシ樹脂としては、単官能性エポキシ樹脂と多官能性エポキシ樹脂の混合物または多官能エポキシ樹脂の単独または混合物を用いることができる。更にはそれらの変性エポキシ樹脂なども好ましく使用できる。特に制約するものではないが、液晶表示素子用シール剤組成物中のエポキシ樹脂は液体クロマトグラフィー

で分取し、エポキシ基当量と質量平均分子量とから該エポキシ樹脂一分子当たりの官能基数を求める事ができる。

【0044】また、エポキシ樹脂(1)は、その単体または複数種の混合物に於いて、加水分解性塩素濃度が200 ppm以下とする、より好ましくは50 ppm以下とする、特に好ましくは30 ppm以下とすることで、本発明の液晶表示素子用シール剤組成物硬化体からN液晶相に対し不必要に遊離イオンの移行を回避抑制できるから好ましい。異なる種類のエポキシ樹脂を2種以上用いる場合にはその混合物中の加水分解性塩素イオンの総和含有量の指標として、前記した要件を満たす事で良い。

【0045】エポキシ樹脂(1)は(1-1)0℃乃至50℃の温度範囲で液体のエポキシ樹脂と(1-2)0℃乃至50℃の温度範囲で固形のエポキシ樹脂との混合物であることが好ましい。また該混合物は0℃乃至120℃で液体となる事が好ましい。またエポキシ樹脂は、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂の群から選ばれる少なくとも一種または二種以上を主に含有してなるエポキシ樹脂とすることが特に好ましい。エポキシ樹脂(1)では(1-1)0℃乃至50℃の温度範囲で液体のエポキシ樹脂と(1-2)0℃乃至50℃の温度範囲で固形のエポキシ樹脂との混合質量比率を(1-1):(1-2)で表し、(5:95)乃至(70:30)の範囲とする事が良く、特に好ましくは(10:90)乃至(40:60)である。

【0046】又、エポキシ樹脂(1)としては、ゲルバーミエーションクロマトグラフィー(以下の記載では単にGPCと呼ぶ)により求められた、ポリスチレン換算質量平均分子量が7000以下のものが好ましく、150乃至5000の範囲がより好ましく、350乃至3500の範囲にあるものが最も好ましい。

【0047】GPCによるポリスチレン換算質量平均分子量が7000以下であることが、液晶表示素子用シール剤組成物のBステージ化後の熟時E型粘度値を10000Pa·s以下と/orすることができ、加熱圧縮硬化適性が確保できる上で好ましい。また同様にポリスチレン換算質量平均分子量を150以上とすることにより、得られる硬化体の架橋密度を高く保つことができ、熟硬化シール性が確保できる事から好ましい。エポキシ樹脂

(1)の含有量は(1)乃至(5)からなる液晶表示素子用シール剤組成物中20乃至83.99質量%であり、好ましくは35乃至60質量%である。

【0048】また、エポキシ樹脂の含有量は(1)乃至(6)からなる液晶表示素子用シール剤組成物中では20乃至82.99質量%であり、好ましくは35乃至60質量%である。ところで下記のエポキシ樹脂(1)では、前記した要件を満たす為に、事前に、既に公知の精

製法を介して精製または高純度化させたものとして何らさしつかえない。すでに公知の精製方法としては特に制約するものでは無いが、例えば、水洗浄-溶剤抽出精製法や限外ロ過法や蒸留精製法などが挙げられる。

【0049】また液晶表示素子用シール剤組成物中のエポキシ樹脂(1)の種類とその量の把握方法としては、特に限定するものでは無いが、溶剤抽出後、抽出液をGPCで分取定量すると共に各フラクション枚のH¹核磁気共鳴スペクトル(プロトンNMR)またはC¹³核磁気共鳴スペクトル(C¹³NMR)等で種類を特定・同定し、同時に定量する方法等が一般的である。

【0050】<単官能性エポキシ樹脂>本願発明に用いられる単官能性エポキシ樹脂としては、例えば、脂肪族モノグリシジルエーテル化合物、脂環式モノグリシジルエーテル化合物、芳香族モノグリシジルエーテル化合物、脂肪族モノグリシジルエステル化合物、芳香族モノグリシジルエステル化合物、窒素元素含有モノグリシジルエーテル化合物、モノグリシジルプロピルポリシロキサン化合物、モノグリシジルアルカン等が挙げられる。これら以外の単官能性エポキシ樹脂を用いても良いことは言うまでもない。

【0051】(脂肪族モノグリシジルエーテル化合物)例えば炭素数が1乃至6の整数で表されるアルキル基を有するポリオキシアルキレングリコールモノアルキルエーテル類とエピクロルヒドリンとの反応で得られた脂肪族モノグリシジルエーテル化合物や、脂肪族アルコール類とエピクロルヒドリンとの反応で得られた脂肪族モノグリシジルエーテル化合物等が挙げられる。

【0052】炭素数が1乃至6の整数で表されるアルキル基を有するポリオキシアルキレングリコールモノアルキルエーテル類としては、エチレングリコールモノアルキルエーテル、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル、トリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ピロピレングリコールモノアルキルエーテル、ジピロピレングリコールモノアルキルエーテル、トリピロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリピロピレングリコールモノアルキルエーテル等が挙げられる。

【0053】脂肪族アルコールとしては例えんn-ブタノール、イソブタノール、n-オクタノール、2-エチルヘキシルアルコール、ジメチロールプロパンモノアルキルエーテル、トリメチロールプロパンジアルキルエーテル、グリセリンジアルキルエーテル、ジメチロールプロパンモノアルキルエステル、トリメチロールプロパンジアルキルエステル、グリセリンジアルキルエステル等が挙げられる。

【0054】(脂環式モノグリシジルエーテル化合物)例えば炭素数が6乃至9の整数で表される脂環式アルキル基を有する脂環式アルコール類とエピクロルヒドリン

との反応で得られた脂環式モノグリシジルエーテル化合物等が挙げられる。反応に用いられる脂環式アルコール類としては、シクロヘキサノール等が挙げられる。

【0055】(芳香族モノグリシジルエーテル化合物) 例えば芳香族アルコール類とエピクロロヒドリンとの反応で得られた芳香族モノグリシジルエーテル化合物が等が挙げられる。反応に用いられる芳香族アルコール類としては、フェノール、メチルフェノール、エチルフェノール、n-ブロピルフェノール、イソブロピルフェノール、n-ブチルフェノール、ベンジルアルコール、t-ブチルフェノール、キレノール、ナフトール等が挙げられる。

【0056】(脂肪族又は芳香族モノグリシジルエステル化合物) 例えば、脂肪族ジカルボン酸モノアルキルエステルまたは芳香族ジカルボン酸モノアルキルエステルとエピクロロヒドリンとの反応で得られた脂肪族モノグリシジルエステル化合物または芳香族モノグリシジルエステル化合物等が挙げられる。

【0057】<多官能性エポキシ樹脂>多官能性エポキシ樹脂としては、通常1分子中に平均2乃至6個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂であるが、本願発明の効果を阻害しない範囲であればそれ以上のエポキシ基を有する樹脂を用いることもできる。多官能性エポキシ樹脂としては例えば、脂肪族多価グリシジルエーテル化合物、芳香族多価グリシジルエーテル化合物、トリスフェノール型多価グリシジルエーテル化合物、ハイドロキノン型多価グリシジルエーテル化合物、レゾルシノール型多価グリシジルエーテル化合物、脂肪族多価グリシジルエステル化合物、芳香族多価グリシジルエステル化合物、脂肪族多価グリシジルエーテルエステル化合物、芳香族多価グリシジルエーテル化合物、脂肪族多価グリシジルアミン化合物、芳香族多価グリシジルアミン化合物、ヒダントイソ型多価グリシジル化合物、ビフェニル型多価グリシジル化合物、ノボラック型多価グリシジルエーテル化合物、エポキシ化ジエン重合体等が挙げられる。なおこれら以外の多官能性エポキシ樹脂でも用いることができるることは言うまでもない。

【0058】(脂肪族多価グリシジルエーテル化合物) 例えば、ポリオキシアルキレングリコール類又は多価アルコール類とエピクロロヒドリンとの反応で得られた脂肪族多価グリシジルエーテル化合物等が挙げられる。反応に用いられるポリオキシアルキレングリコール類としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール等が挙げられる。反応に用いられる多価アルコール類としては、ジメチロールプロパン、トリメチロールプロパン、スピログリコール、グリセリン等が挙げられる。

【0059】(芳香族多価グリシジルエーテル化合物) 例えば、芳香族ジオール類とエピクロロヒドリンとの反応で得られた芳香族多価グリシジルエーテル化合物等が挙げられる。反応に用いられる芳香族ジオールとしては例えばビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールF、ビスフェノールAD等が挙げられる。

【0060】(トリスフェノール型多価グリシジルエーテル化合物) 例えば、トリスフェノール類とエピクロロヒドリンとの反応で得られたトリスフェノール型多価グリシジルエーテル化合物が挙げられる。反応に用いられるトリスフェノール類としては4, 4', 4''-メチリデントリスフェノール、4, 4', 4''-メチリデントリス(2-メチルフェノール)、4, 4'-[(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2, 3, 6-トリメチルフェノール]、4, 4', 4''-エチリデントリスフェノール、4, 4'-[(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2-メチルフェノール]、4, 4'-[(2-ヒドロキシフェニル)エチレン]ビス[2-メチルフェノール]、4, 4'-[(4-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2-メチルフェノール]、4, 4'-[(4-ヒドロキシフェニル)エチレン]ビス[2-メチルフェノール]、4, 4'-[(2-ヒドロキシフェニル)エチレン]ビス[2, 6-ジメチルフェノール]、4, 4'-[(2-ヒドロキシフェニル)エチレン]ビス[2, 6-ジメチルフェノール]、4, 4'-[(4-ヒドロキシフェニル)エチレン]ビス[2, 6-ジメチルフェノール]、4, 4'-[(2-ヒドロキシフェニル)エチレン]ビス[2, 6-ジメチルフェノール]、4, 4'-[(4-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2, 6-ジメチルフェノール]、4, 4'-[(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[3, 5-ジメチルフェノール]、4, 4'-[(2-ヒドロキシフェニル)エチレン]ビス[3, 5-ジメチルフェノール]、4, 4'-[(4-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2, 3, 6-トリメチルフェノール]、4, 4'-[(4-ヒドロキシフェニル)エチレン]ビス[2, 3, 6-トリメチルフェノール]、4, 4'-[(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2-シクロヘキシル-5-メチルフェノール]、4, 4'-[(3-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2-シクロヘキシル-5-メチルフェノール]、4, 4'-[(4-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2-シクロヘキシル-5-メチルフェノール]、4, 4'-[1-[4-[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェノールエチリデン]ビスフェノール]、4, 4'-[(3, 4-ジヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2-メチルフェノール]、4, 4'-[(3, 4-ジヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2, 6-ジメチルフェノール]、4, 4'-[(3, 4-ジヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2, 6-ジメチルフェノール]、4-[(ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ

-6-メチルフェニル)メチル] -1, 2-ベンゼンジオール等が挙げられる。

【0061】(ハイドロキノン型多価グリシジルエーテル化合物)例えば、ハイドロキノンとエピクロルヒドリンとの反応で得られたハイドロキノン型多価グリシジルエーテル化合物等が挙げられる。

【0062】(レゾルシノール型多価グリシジルエーテル化合物)例えば、レゾルシノールとエピクロルヒドリンとの反応で得られたレゾルシノール型多価グリシジルエーテル化合物等が挙げられる。

【0063】(脂肪族多価グリシジルエステル化合物)例えば、アジピン酸等で代表される脂肪族ジカルボン酸とエピクロルヒドリンとの反応で得られた脂肪族多価グリシジルエステル化合物等が挙げられる。

【0064】(芳香族多価グリシジルエステル化合物)例えば、芳香族多価カルボン酸とエピクロルヒドリンとの反応で得られた芳香族多価グリシジルエステル化合物等が挙げられる。反応に用いられる芳香族多価カルボン酸としては例えば、イソフタル酸、テレフタル酸、ピロメリット酸等が挙げられる。

【0065】(脂肪族又は芳香族多価グリシジルエーテルエステル化合物)ヒドロキシジカルボン酸化合物とエピクロルヒドリンとの反応で得られた脂肪族多価グリシジルエーテルエステル化合物または芳香族多価グリシジルエーテルエステル化合物等が挙げられる。

【0066】(脂環式多価グリシジルエーテル化合物)例えば、ジシクロペントジエン型多価グリシジルエーテル化合物等で代表される脂環式多価グリシジルエーテル化合物等が挙げられる。

【0067】(脂肪族多価グリシジルアミン化合物)例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン等で代表される脂肪族アミンとエピクロルヒドリンとの反応で得られた脂肪族多価グリシジルアミン化合物等が挙げられる。

【0068】(芳香族多価グリシジルアミン化合物)例えば、ジアミノジフェニルメタン、アニリン、メタキシリレンジアミン等で代表される芳香族ジアミンとエピクロルヒドリンとの反応で得られた芳香族多価グリシジルアミン化合物等が挙げられる。

【0069】(ヒダントイン型多価グリシジル化合物)40 例えば、ヒダントインならびにその誘導体とエピクロルヒドリンとの反応で得られたヒダントイン型多価グリシジル化合物等が挙げられる。

【0070】(ノボラック型多価グリシジルエーテル化合物)例えば、フェノール、クレゾール、ナフトール等で代表される芳香族アルコール類とホルムアルデヒドとから誘導されるノボラック樹脂とエピクロルヒドリンとの反応で得られるノボラック型多価グリシジルエーテル化合物等が挙げられる。また、例えば、フェノールとp-キシリレンジクロライドとから誘導されるフェノール

核とバラキシレン核がメチレン結合で結合して成る変性フェノール樹脂と、エピクロルヒドリンとの反応で得られる変性フェノールノボラック樹脂も代表例である。

【0071】(エポキシ化ジエン重合体)例えば、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化ポリイソブレン等が挙げられる。

【0072】[(2)潜在性エポキシ硬化剤]本発明の液晶表示素子用シール剤組成物で用いる潜在性エポキシ硬化剤(2)としては、50℃以上の加熱によってエポ

キシ樹脂を硬化させうる物であれば好ましく使用できる。その潜在性エポキシ硬化剤(2)としては特に制約するものでは無いが、例えば、ジシアンジアミドならびにその誘導体、ジヒドラジド化合物、4, 4-ジアミノジフェニルメタン、4, 4-ジアミノジフェニルスルファン、イミダゾール化合物、イミダゾール化合物-エポキシ樹脂アダクト体ならびにその錯体、ポリアミン化合物-エポキシ樹脂アダクト体、ポリアミン-ジイソシアート化合物付加体、三フッ化ホウ素-アミンコンプレックス、多価フェノール、多価フェノール樹脂等が挙げられ、それらの1種または2種以上として良い。

【0073】より好ましい潜在性エポキシ硬化剤(2)としてはジヒドラジド化合物、多価フェノール樹脂、イミダゾール化合物-エポキシ樹脂アダクト体ならびにその錯体、ポリアミン化合物-エポキシ樹脂アダクト体、ポリアミン-ジイソシアート化合物付加体から選ばれた1種または2種以上であり、特にこのましくはジヒドラジド化合物及びまたは多価フェノール樹脂またはイミダゾール化合物-エポキシ樹脂アダクト体ならびにその錯体である。また、前記ジヒドラジド化合物としては炭素数4乃至22のジカルボン酸化合物から誘導されたジヒドラジド化合物とする事がより好ましい。

【0074】ところで、ジヒドラジド化合物の好ましい具体例としては、例えば、コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、アゼライン酸ジヒドラジド、デカンニ酸ジヒドラジド、ドデカニ酸ジヒドラジド等の炭素数4乃至22の飽和脂肪酸骨格からなるニ塩基酸ジヒドラジド類や、また、オレイン酸ジヒドラジド等で代表される不飽和脂肪酸骨格を持つニ塩基酸ジヒドラジド類、イソフタル酸ジヒドラジド等に代表される芳香族ニ塩基酸ジヒドラジド類、また更にはパリリンヒダントイン骨格を持つジヒドラジド類等が挙げられる。

【0075】イミダゾール化合物の具体例としては、特に制約は無いが、例えば、N-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール等に代表される。イミダゾール化合物-エポキシ樹脂アダクト体の具体例としては、例えば、融点が70乃至150℃にある以下の、2-メチルイミダゾールと多官能性エポキシ樹脂とのアダクト体、または、2-エチル-4-メチルイミダゾールと多官能性エポキシ樹脂とのアダクト体等がある。また

それらの錯体としては、該アダクト体にさらに中和可能な量の多価フェノール单量体及びまたは多価フェノール樹脂を混合してなる固溶体等で代表される。

【0076】ポリアミン化合物-エポキシ樹脂アダクト体の具体例としては、例えば、芳香族ジアミン及びまたは脂肪族ポリアミンと多官能性エポキシ樹脂との固溶体等で代表される。ポリアミン-ジイソシアナート化合物付加体の具体的な例としては、例えば、ジアルキルアミノアルキルアミン等の存在下に第1級アミン類及びまたは第2級アミン類とジイソシアナートを作用させて得られた固溶体等で代表される。

【0077】多価フェノール(多価フェノール单量体)としてはビスフェノールやトリスフェノール、エステル化ビスフェノール、エステル化トリスフェノール等で代表される。多価フェノール樹脂としては特に制約するものでは無いが、以下に示す(2-1)乃至(2-21)等が好ましく例示出来、より好ましくは(2-1)乃至(2-14)である。

- (2-1) フェノールノボラック樹脂
- (2-2) エステル化変性ノボラック樹脂
- (2-3) フェノールアラルキル樹脂
- (2-4) エステル化変性アラルキル樹脂
- (2-5) ナフトール樹脂
- (2-6) エステル化変性ナフトール樹脂
- (2-7) ナフトールアラルキル樹脂
- (2-8) エステル化変性ナフトールアラルキル樹脂
- (2-9) 脂環化合物変性ノボラック樹脂
- (2-10) エステル化脂環化合物変性ノボラック樹脂
- (2-11) 脂環化合物変性ナフトール樹脂
- (2-12) エステル化脂環化合物変性ナフトール樹脂
- (2-13) 多環芳香族化合物変性ノボラック樹脂
- (2-14) エステル化多環芳香族化合物変性ノボラック樹脂

- (2-15) ポリビニルフェノール
- (2-16) エステル化ポリビニルフェノール
- (2-17) ポリビニルフェノール共重合体
- (2-18) エステル化ポリビニルフェノール共重合体
- (2-19) ポリインプロペニルフェノール
- (2-20) エステル化ポリイソプロペニルフェノール
- (2-21) ポリインプロペニルフェノール共重合体
- (2-22) エステル化ポリイソプロペニルフェノール共重合体

【0078】本発明の液晶表示素子用シール剤組成物では、潜在性エポキシ硬化剤(2)として前記多価フェノール樹脂の単独、または、前記多価フェノール樹脂と多価フェノール以外の他の潜在性エポキシ硬化剤とを併用してなる態様は大いに好ましい態様のひとつである。また更に、その多価フェノール樹脂の軟化点温度が室温以上、好ましくは50℃以上、より好ましくは70℃以上120℃未満であるものを選定使用することがより好ま

しい。またGPCより得られたポリスチレン換算質量平均分子量で300乃至10000の範囲、特に好ましくは500乃至7500の範囲の物とする事が特に最も好ましい。

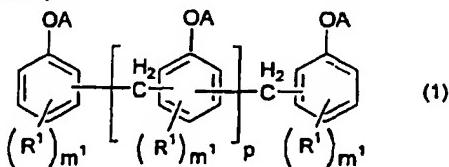
【0079】前記中、併用する事が好ましい他の潜在性エポキシ硬化剤とは、ジヒドラジド化合物及びまたはイミダゾール化合物-エポキシ樹脂アダクト体ならびにその錯体で有る。

【0080】以下、(2-1)乃至(2-21)を説明する。

【(2-1) フェノールノボラック樹脂とその(2-2) エステル化変性ノボラック樹脂】フェノールノボラック樹脂(2-1)とは下記一般式(1)【化25】で表された式中のAが水素原子で表される物に代表される。一方、そのエステル化フェノールノボラック樹脂(2-2)とは一般式(1)【化25】で表された式中Aは水素原子または芳香族アシル基、脂肪族アシル基を表し、水素原子/アシル基のモル比が90/10乃至0/100の範囲で表した物で代表される。

【0081】

【化25】



(式中、R¹は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、炭素数1乃至10の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数1乃至10のアルコキシ基あるいはフェニル基を表し、m¹は1乃至3の整数を示し、m¹は同じであっても異なっていても良い。繰り返し単位数pは0乃至100の整数の範囲である。繰り返し単位p=0はビスフェノール誘導体を表す。)

【0082】該フェノールノボラック樹脂(2-1)の好ましい具体例としては、特に制約する物では無いが、例えば、下記フェノール類とホルムアルデヒドとを酸性下で付加縮合させて得たものがある。

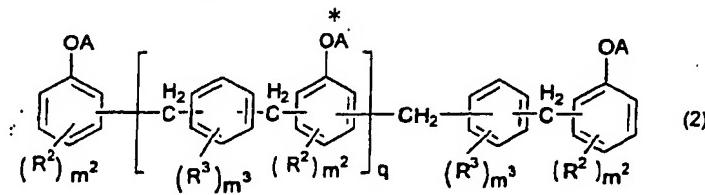
【0083】前記フェノール類の好ましい例としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、カテコール、レゾルシン、エチルフェノール、ジエチルフェノール、n-ブロピルフェノール、イソブロピルフェノール、n-ブチルフェノール、t-ブチルフェノール、2-エチルヘキシルフェノール、フェニルフェノール等から選ばれた1種または2種以上とする事が挙げられる。特に好ましくはフェノール及び/またはクレゾールとすることが良い。

【0084】また、該エステル化変性ノボラック樹脂(2-2)の具体例としては、前記フェノールノボラッ

31

ク樹脂の内在するフェノール性水酸基の10乃至100モル%を更に芳香族及びまたは脂肪族アシル化変性させてなるものが挙げられる。

【0085】多価フェノール樹脂としては前記フェノールノボラック樹脂(2-1)と前記エステル化変性ノボラック樹脂(2-2)とを任意の割合で併用する様であっても好ましく本発明に包含され、その際、好ましくは多価フェノール樹脂として、フェノールノボラック樹脂(2-1)と前記エステル化変性ノボラック樹脂(2-2)との混合質量比で1:99乃至99:1の範囲、特に好ましくは10:90乃至99:1である事が良い。



(式中、R²は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、炭素数1乃至10の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数1乃至10のアルコキシ基あるいはフェニル基を表し、m²は1乃至3の整数を示し、m²は同じであっても異なっていても良い。R³は水素原子あるいはメチル基を表し、m³は1乃至3の整数を表し、繰り返し単位数qは0乃至100の整数の範囲である。繰り返し単位q=0はビスフェノール誘導体を表す。)

【0088】また、フェノールアルキル樹脂(2-3)の好ましい例としては、特に制約するものではないが、例えば、フリーデルクラフツ触媒存在下に下記のフェノール類とキシリレンジクロライド化合物またはキシリレンジアルキルエーテル化合物とから誘導され、遊離フェノールを0.01質量%以下まで減圧除去してなるものが挙げられる。

【0089】また、そのエステル化変性アルキル樹脂(2-4)の好ましい例としては、前記フェノールアルキル樹脂の内在するフェノール性水酸基の10乃至100モル%を更に芳香族及びまたは脂肪族アシル化変性させてなるものが挙げられる。

【0090】該フェノール類の好ましい例としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、カテコール、レゾルシン、エチルフェノール、ジエチルフェノール、n-ブロピルフェノール、イソブロピルフェノール、n-ブチルフェノール、t-ブチルフェノール、2-エチルヘキシルフェノール、フェニルフェノール等から選ばれた1種または2種以上とする事が挙げられる。特に好ましくはフェノール及び/またはクレゾールとすることが良い。

【0091】また、前記のキシリレンジクロライド化合物には、例えば、1,2-キシリレンジクロライド、

*【0086】[(2-3) フェノールアルキル樹脂とその(2-4)そのエステル化変性アルキル樹脂] フェノールアルキル樹脂(2-3)とは下記一般式

(2) [化26] で表された式中のAが水素原子で表される物に代表される。一方、そのエステル化変性アルキル樹脂(2-4)とは一般式(1) [化26] で表された式中Aは水素原子または芳香族アシル基、脂肪族アシル基を表し、水素原子/アシル基のモル比が90/10乃至0/100の範囲で表した物で代表される。

【0087】

[化26]

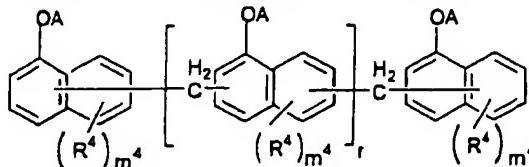
1,3-キシリレンジクロライド、1,4-キシリレンジクロライド、2-メチル-1,3-キシリレンジクロライド、3-メチル-1,4-キシリレンジクロライド、2,4-ジメチル-1,3-キシリレンジクロライド、2,4,5-トリメチル-1,3-キシリレンジクロライド、2,3-ジメチル-1,4-キシリレンジクロライド、2,3,5-トリメチル-1,4-キシリレンジクロライド、2-エチル-1,3-キシリレンジクロライド、2,4-ジエチル-1,3-キシリレンジクロライド、2,4,5-トリエチル-1,3-キシリレンジクロライド、2,3-ジエチル-1,4-キシリレンジクロライド、2,3,5-トリエチル-1,4-キシリレンジクロライド等がある。キシリレンジアルキルエーテル化合物には、例えば、α, α'-ジメトキシ-p-キシレン、α, α'-ジエトキシ-p-キシレン、α, α'-ジメトキシ-o-キシレン、α, α'-ジエトキシ-o-キシレン、α, α'-ジメトキシ-m-キシレン、α, α'-ジエトキシ-m-キシレンがあり、好ましくはα, α'-ジメトキシ-p-キシレンである。

【0092】多価フェノール樹脂としては前記フェノールアルキル樹脂(2-3)と前記エステル化変性アルキル樹脂(2-4)とを任意の割合で併用する様であっても好ましく本発明に包含され、その際、好ましくは多価フェノール樹脂として、(2-3)と(2-4)との混合質量比で1:99乃至99:1の範囲、特に好ましくは10:90乃至99:1である事が良い。

【0093】[(2-5) ナフトール樹脂とその(2-6)そのエステル化変性ナフトール樹脂] ナフトール樹脂(2-5)とは下記一般式(3) [化27] で表された式中のAが水素原子で表される物に代表される。一方、そのエステル化変性ナフトール樹脂(2-6)とは一般

33

式(3) [化27]で表された式中Aは水素原子または芳香族アシル基、脂肪族アシル基を表し、水素原子/Aアシル基のモル比が90/10乃至0/100の範囲で表*



(3)

*した物で代表される。

【0094】

【化27】

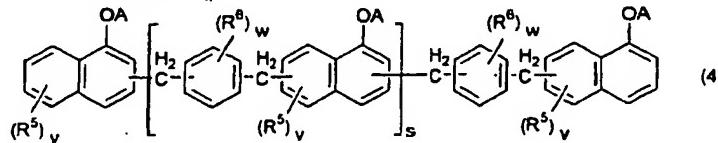
34

(式中、R⁴は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、炭素数1乃至10の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数1乃至10のアルコキシ基あるいはフェニル基を表し、m⁴は1乃至3の整数を示し、m⁴は同じであっても異なっていても良い。繰り返し単位数rは0乃至100の整数の範囲である。繰り返し単位r=0はビスナフトール誘導体を表す。)

【0095】またナフトール樹脂(2-5)は、特に制約するものではないが、好ましい例として、例えば、下記のナフトール類とホルムアルデヒドを酸性下に付加縮合させて得たものが挙げられる。

【0096】前記ナフトール類には、好ましい例として、例えば、α-ナフトール、β-ナフトール、メチルナフトール、ジメチルナフトール、トリメチルナフトール、メチルエチルナフトール、エチルナフトール、ジエチルナフトール、トリエチルナフトール、メチルジエチルナフトール、n-ブロピルナフトール、ジ-n-ブロピルナフトール、イソブロピルナフトール、ジイソブロピルナフトール、ジヒドロキシナフタレン、トリヒドロキシナフタレン等の1種または2種以上とすることが良く、特に好ましくはナフトール及び/又はメチルナフトールとすることが挙げられる。

【0097】また、そのエステル化変性ナフトール樹脂※



(4)

(式中、R⁵は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、炭素数1乃至10の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数1乃至10のアルコキシ基あるいはフェニル基を表し、vは1乃至3の整数を示し、vは同じであっても異なっていても良い。R⁵は水素原子あるいはメチル基を表し、wは1乃至3の整数を表し、繰り返し単位数sは0乃至100の整数の範囲である。繰り返し単位s=0はビスナフトール誘導体を表す。)

【0101】またナフトールアラルキル樹脂(2-7)の好ましい例としては、特に制約するものでは無いが、例えば、フリーデルクラフツ触媒存在下にナフトール類と前記キシリレンジクロライド化合物または前記キシリ

10※(2-6)の好ましい例としては、前記ナフトール樹脂のナフトール性水酸基の10乃至100モル%を更に芳香族及びまたは脂肪族アシル化変性させてなるものが挙げられる。

【0098】多価フェノール樹脂として(2-5)と(2-6)を任意の割合で併用する様であっても好ましく本発明に包含され、その際、好ましくは(2-5):(2-6)の質量比で1:99乃至99:1の範囲、より好ましくは(90:10乃至1:99)とする事が良い。

20【0099】[(2-7)ナフトールアラルキル樹脂とその(2-8)そのエステル化変性ナフトールアラルキル樹脂]ナフトールアラルキル樹脂(2-7)とは下記一般式(4)【化28】で表され表された式中のAが水素原子で表される物に代表される。一方、そのエステル化変性ナフトールアラルキル樹脂(2-8)とは一般式(4)【化28】で表された式中Aは水素原子または芳香族アシル基、脂肪族アシル基を表し、水素原子/Aアシル基のモル比が90/10乃至0/100の範囲で表した物で代表される。

【0100】

【化28】

40レンジアルキルエーテル化合物とから誘導され、遊離ナフトールを0.01質量%以下まで減圧除去してなるものが挙げられる。

【0102】またそのエステル化変性ナフトールアラルキル樹脂(2-8)の好ましい例としては、例えば、前記ナフトールアラルキル樹脂の内在するナフトール性水酸基の10乃至100モル%を更に芳香族及びまたは脂肪族アシル化変性させてなるものが挙げられる。

【0103】この場合のナフトール類として好ましい例として、例えば、α-ナフトール、β-ナフトール、メチルナフトール、ジメチルナフトール、トリメチルナフトール、メチルエチルナフトール、エチルナフトール、

35

ジエチルナフトール、トリエチルナフトール、メチルジエチルナフトール、*n*-ブロピルナフトール、ジ-*n*-ブロピルナフトール、イソブロピルナフトール、ジイソブロピルナフトール、ジヒドロキシナフタレン、トリヒドロキシナフタレン等の1種または2種以上とすることが良く、特に好ましくはナフトール及び/又はメチルナフトールとすることが挙げられる。

【0104】多価フェノール樹脂として(2-7)と(2-8)を任意の割合で併用する態様であっても好ましく本発明に包含され、その際、好ましくは(2-7)：(2-8)の質量比で1:99乃至99:1の範囲、より好ましくは(90:10乃至1:99)とする事が良い。

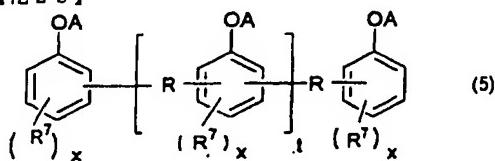
【0105】[(2-9)脂環化合物変性フェノールノボラック樹脂とその(2-10)エステル化脂環化合物変性フェノールノボラック樹脂]脂環化合物変性フェノールノボラック樹脂(2-9)とは下記一般式(5)

【化29】で表された式中のAが水素原子で表された物に代表される。一方、そのエステル化脂環化合物変性フェノールノボラック樹脂(2-10)とは下記一般式

(5)【化29】で表された式中のAが水素原子または芳香族アシル基、脂肪族アシル基を表し、水素原子/アシル基のモル比が90/10乃至0/100の範囲で表した物で代表される。

【0106】

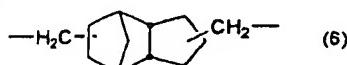
【化29】



(式中、R'は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、炭素数1乃至10の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数1乃至10のアルコキシ基あるいはフェニル基を表し、xは1乃至3の整数を示し、xは同じであっても異なっていても良い。Rは下記一般式(6)【化30】あるいは下記一般式(7)【化31】に示されるような脂防族環を表し、繰り返し単位数tは0乃至100の整数の範囲である。繰り返し単位t=0はビスフェノール誘導体を表す。)

【0107】

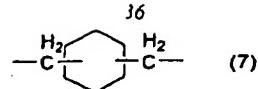
【化30】



【0108】

【化31】

36



【0109】一般式(4)中のRが式(6)で示される脂環化合物変性ノボラック樹脂の好ましい具体例としては、例えば、フリーデルクラフツ触媒存在下にフェノール類とジシクロペントジエンジクロライド化合物またはジシクロペントジエンジアルキルエーテル化合物とから誘導され遊離フェノールを0.01質量%以下まで減圧除去してなるものに代表される。

【0110】該フェノール類として好ましい例としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、カテコール、レゾルシン、エチルフェノール、ジエチルフェノール、*n*-ブロピルフェノール、イソブロピルフェノール、*n*-ブチルフェノール、*t*-ブチルフェノール、2-エチルヘキシルフェノール、フェニルフェノール等から選ばれた1種または2種以上とする事が挙げられる。特に好ましくはフェノール及び/またはクレゾールとすることが良い。

【0111】また、ジシクロペントジエンジアルキルエーテル化合物には、例えば、ジシクロペントジエンジメチルエーテル、ジシクロペントジエンジエチルエーテル、ジシクロペントジエンジプロピルエーテル、ジシクロペントジエンメチルエチルエーテル等がある。

【0112】また、そのエステル化脂環化合物変性ノボラック樹脂の好ましい例としては、前記の脂環化合物変性ノボラック樹脂に内在するフェノール性水酸基の10乃至100モル%を更に芳香族及びまたは脂肪族アシル化変性させてなるものが好ましい例である。

【0113】また、一般式(4)中のRが式(7)で示される脂環化合物変性ノボラック樹脂としてより好ましい具体的な例としては、例えば、フリーデルクラフツ触媒存在下に前記したフェノール類と、必要に応じて前記したナフトール類とを併存下に、シクロヘキサンジクロライド化合物またはシクロヘキサンジメトキシエーテル化合物及び/またはシクロヘキサンジエチルエーテルで代表されるシクロヘキシリジアルキルエーテル類とから誘導され、遊離フェノールを0.01質量%以下まで減圧除去してなるものに代表される。

【0114】またそのエステル化脂環化合物変性ノボラック樹脂の好ましい具体例としては、前記脂環化合物変性ノボラック樹脂に内在するフェノール性水酸基の10乃至100モル%を更に芳香族及びまたは脂肪族アシル化変性させてなるものが挙げられる。

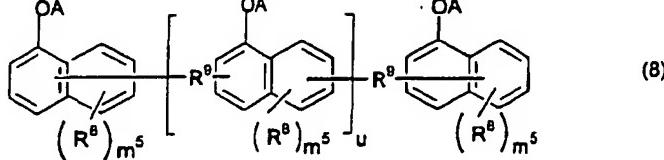
【0115】多価フェノール樹脂として(2-9)と(2-10)を任意の割合で併用する態様であっても好ましく本発明に包含され、その際、好ましくは(2-9)：(2-10)の質量比で1:99乃至99:1の範囲、より好ましくは(90:10乃至1:99)とす

る事が良い。

【0116】[(2-11)脂環化合物変性ナフトール樹脂とその(2-10)エステル化脂環化合物変性ナフトール樹脂]脂環化合物変性ナフトール樹脂(2-11)とは下記一般式(8)[化32]で表され式中のAが水素原子または芳香族アシル基、脂肪族アシル基を表し、水素原子/アシル基のモル比が90/10乃至0/100の範囲で表した物で代表される。

が水素原子で表された物に代表される。一方、そのエス

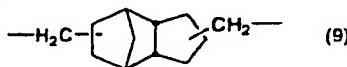
テル化脂環化合物変性ナフトール樹脂(2-12)とは*



(式中、R⁸は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、炭素数1乃至10の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数1乃至10のアルコキシ基あるいはフェニル基を表し、m⁵は1乃至3の整数を示し、m⁵は同じであっても異なっていても良い。R⁹は下記一般式(9)[化33]あるいは下記一般式(10)[化34]に示されるような脂肪族環を表し、繰り返し単位数uは0乃至100の整数の範囲である。繰り返し単位u=0はビスナフトール誘導体を表す。)

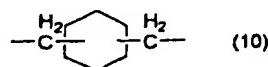
【0118】

【化33】



【0119】

【化34】



【0120】一般式(8)中のR⁹が式(9)で示される脂環化合物変性ナフトール樹脂の好ましい具体例としては、例えば、フリーデルクラフツ触媒存在下に前記したナフトール類と前記したジシクロペントジエンジクロライド化合物または前記のジシクロペントジエンジアルキルエーテル化合物とから誘導され遊離フェノールを0.01質量%以下まで減圧除去してなるものに代表される。

【0121】また、そのエステル化脂環化合物変性ナフトール樹脂の好ましい例としては、前記の脂環化合物変性樹脂に内在するフェノール性水酸基の10乃至100モル%を更に芳香族及びまたは脂肪族アシル化変性させてなるものが好ましい例である。

【0122】また、一般式(8)中のR⁹が式(10)で示される脂環化合物変性ナフトール樹脂としてより好ましい具体的な例としては、例えば、フリーデルクラフツ触媒存在下に前記したナアトール類と、必要に応じて前記したフェノール類とを併存下に、前記のシクロヘキ

20

サンジクロライド化合物または前記のシクロヘキサンジメトキシエーテル化合物及び/またはシクロヘキサンジエチルエーテルで代表されるシクロヘキシリジアルキルエーテル類とから誘導され、遊離フェノールを0.01質量%以下まで減圧除去してなるものに代表される。

【0123】またそのエステル化脂環化合物変性ナフトール樹脂の好ましい具体例としては、前記脂環化合物変性樹脂に内在するフェノール性水酸基の10乃至100モル%を更に芳香族及びまたは脂肪族アシル化変性させてなるものが挙げられる。

【0124】多価フェノール樹脂として(2-11)と(2-12)を任意の割合で併用する態様であっても好ましく本発明に包含され、その際、好ましくは(2-11):(2-12)の質量比で1:99乃至99:1の範囲、より好ましくは(90:10乃至1:99)とする事が良い。

【0125】[(2-13)多環芳香族化合物変性ノボラック樹脂とその(2-14)エステル化多環芳香族化合物変性ノボラック樹脂]多環芳香族化合物変性ノボラック樹脂(2-13)としては、例えば、石油工業に於ける高圧水蒸気接触分解プラント等から留出される軽質油留分に由来する3乃至4環の縮合多環芳香族炭化水素化合物の存在下にフェノール類とホルムアルデヒドとを酸触媒存在下に作用させて得られ、前記縮合多環芳香核とフェノール核とがメチレン結合でランダムに三次元配置で結合してなる縮合多環芳香族化合物変性ノボラック樹脂に代表される。

【0126】またそのエステル化多環芳香族化合物変性ノボラック樹脂(2-14)とは、例えば、前記(2-13)のフェノール性水酸基の10乃至100モル%を更に芳香族及びまたは脂肪族アシル化変性させてなる物に代表される。

【0127】軽質油留分に由来する3乃至4環の縮合多環芳香族炭化水素化合物としては、例えば、軽重質油中の¹³C-NMRより求めた芳香族炭素数/軽重質油中の炭素数で表される芳香族炭素分率(f_a値)で0.4乃至0.95の範囲、好ましくは0.7乃至0.8にある

40

50

事、及び、軽重質油中の¹H-NMRより求めた芳香環水素数／軽重質油中の水素数で表される芳香環水素分率(Ha値)が0.2乃至0.8の範囲、好ましくは0.35乃至0.6にある物が代表的である。

【0128】多価フェノール樹脂として(2-13)と(2-14)を任意の割合で併用する態様であっても好ましく本発明に包含され、その際、好ましくは(2-13):(2-14)の質量比で1:9.9乃至9.9:1の範囲、より好ましくは(9.0:1.0乃至1:9.9)とする事が良い。

【0129】[(2-15)ポリビニルフェノールとその(2-16)エステル化ポリビニルフェノール]ポリビニルフェノール(2-15)としては、例えば、p-ビニルフェノールのホモポリマー等で代表される。特に制約するものでは無いが、GPCによるポリスチレン換算質量平均分子量で300乃至20000の範囲、特に好ましくは500乃至10000にある物を選定使用する事が好ましい。

【0130】またそのエステル化ポリビニルフェノール(2-16)とは、例えば、(2-15)のフェノール性水酸基の10乃至100モル%を更に芳香族及びまたは脂肪族アシル化変性させてなるもので代表される。

【0131】[(2-17)ビニルフェノール共重合体とその(2-18):エステル化ビニルフェノール共重合体]ポリビニルフェノール共重合体(2-17)の具体的な例としては、例えば、p-ビニルフェノールと共重合可能な他のビニルモノマーとの2元共重合体または3元以上の多元共重合体等に代表され、特に制約するものでは無いが、GPCによるポリスチレン換算質量平均分子量で500乃至20000の範囲、特に好ましくは500乃至10000の物とする事が良い。ところで、p-ビニルフェノールと共重合可能な他のビニルモノマーとしては、例えば、ステレン、アクリロニトリル、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、ヒドロキシアクリレート等が挙げられる。

【0132】そのエステル化ビニルフェノール共重合体(2-18)とは前記(2-17)のフェノール性水酸基の10乃至100モル%を芳香族及びまたは脂肪族アシル化変性させてなる物に代表される。

【0133】[(2-19)ポリイソプロペニルフェノールとその(2-20)エステル化ポリイソプロペニルフェノール]ポリイソプロペニルフェノール(2-19)の具体的な例としては、例えば、ポリ-p-イソプロペニルフェノール等に代表され特に制約するものでは無いが、GPCによるポリスチレン換算質量平均分子量で300乃至20000の範囲、特に好ましくは500乃至10000にある物を選定使用する事が好ましい。

【0134】またそのエステル化ポリイソプロペニルフェノール(2-20)とは、例えば、(2-19)のフ

エノール性水酸基の10乃至100モル%を更に芳香族及びまたは脂肪族アシル化変性させてなるもので代表される。

【0135】[(2-21)ポリイソプロペニルフェノール共重合体とその(2-22)エステル化ポリイソプロペニルフェノール共重合体]ポリイソプロペニルフェノール共重合体(2-21)の具体的な例としては、例えば、ポリ-p-イソプロペニルフェノールと共重合可能な他のビニルモノマーとの2元共重合体または3元共重合体等で代表され、GPCによるポリスチレン換算質量平均分子量で500乃至20000の範囲、特に好ましくは500乃至10000の物とする事が良い。ところで、p-イソプロペニルフェノールと共重合可能な他のビニルモノマーとしては、例えば、ステレン、アクリロニトリル、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、ヒドロキシアクリレート等が挙げられる。

【0136】また、そのエステル化イソプロペニルフェノール共重合体(2-22)とは該(2-21)のフェノール性水酸基の10乃至100モル%を芳香族及びまたは脂肪族アシル化変性させてなる物に代表される。

【0137】本発明の液晶表示素子用シール剤組成物では、潜在性エポキシ硬化剤(2)として好ましい態様例は(2-1)、(2-3)、(2-5)、(2-7)、(2-13)から選ばれた1種または2種以上、または、(2-2)、(2-4)、(2-6)、(2-8)、(2-14)から選ばれた1種または2種以上、または、(2-1)、(2-3)、(2-5)、(2-7)、(2-13)から選ばれた1種とそのエステル化されてなるものとの併用系とする事が大いに好ましい。

【0138】また更には、(2-1)、(2-3)、(2-5)、(2-7)、(2-13)、(2-2)、(2-4)、(2-6)、(2-8)、(2-14)から選ばれた1種と更にジヒドログリド化合物及びまたはイミダゾール化合物-エポキシ樹脂アダクト体およびその錯体とを併用する態様は最も大いに好ましい。特に最も好ましい潜在性エポキシ硬化剤(2)の態様例としては(2-3)フェノールアルキル樹脂及びまたはそのエステル化フェノールアルキル樹脂(2-4)である。

【0139】ところで潜在性エポキシ硬化剤(2)は、10倍質量の40℃乃至80℃の超純水と混合抽出させてなる水溶液のイオン伝導度が10μs/cm以下とする、より好ましくは5μs/cm以下、特に好ましくは3μs/cm以下を示すものを選定使用することで、本発明の液晶表示素子用シール剤組成物硬化体からN液晶相に対し不必要に遊離イオンの移行を回避抑制できるから好ましい。

【0140】また潜在性エポキシ硬化剤(2)は、本発明の液晶表示素子用シール剤組成物中に占める割合として10乃至35質量%である。10質量%以上でエポキ

シ樹脂(1)の保存安定性と熟硬化性とのバランスが良好であり、信頼性の高い液晶表示素子用シール剤組成物が得られるので好ましく、また35質量%以下とすることが潜在性エポキシ硬化剤の未反応物の残留を抑制することができると共に硬化物の架橋密度ならびにシール接着信頼性を良好に保つことができ好ましい。

【0141】また10倍質量の40℃乃至80℃の超純水との混合抽出させてなる水溶液のイオン伝導度を $6\mu s/cm$ 以下とする為に、前記した潜在性エポキシ硬化剤ではあらかじめ脱イオン精製方法を経て製造されたものとして良く、その脱イオン精製方法としては、例えば、遊離イオン水抽出分離精製法、溶剤抽出精製法、限外ロ過精製法等で得たものであって良く、特に制約はない。

【0142】ところで、上述のようなフェノール性水酸基またはナフトール性水酸基(以下の記載ではフェノール性水酸基ならびにナフトール性水酸基を一括総称して単にフェノール性水酸基と呼ぶことがある)をエステル化する際に用いるエステル化剤としては、有機カルボン酸無水物、有機カルボン酸ハライド、有機カルボン酸のいずれでも良い。誘導したいエステルの炭素数によるエステル化剤の特徴により都合の良いものを選択すればよい。このエステル化剤を具体的に例示すれば、無水酢酸、アセチルクロライト、アセチルプロマイド、酢酸、無水プロピオン酸、プロピオン酸クロライド、プロピオニ酸プロマイド、プロピオニ酸、無水酪酸、酪酸クロライド、酪酸、無水吉草酸、吉草酸クロライド、吉草酸プロマイド、吉草酸、ピバリニン酸クロライド、ピバリニン酸、フェニル酢酸、フェニル酢酸クロライド、2-フェニルプロピオン酸、3-フェニルプロピオン酸、o-トルリル酢酸、m-トルリル酢酸、p-トルリル酢酸、クメン酸等を挙げることが出来る。

【0143】これらのエステル化剤は単独あるいは任意の2種類以上を併用して用いることも可能である。その使用量は、水酸基に対して10モル%以上用いればよく、上限は特に限定されず、過剰に用いて充分にエステル化を進行させた場合、過剰のエステル化剤は反応終了後除去すればよいが、現実的には反応容積効率、コスト等の観点から、水酸基に対し10倍モル以下、好ましくは5倍モル以下、さらに好ましくは3倍モル以下が良い。

【0144】具体的な反応は、エステル化剤の種類によって異なるが、それぞれについて述べれば有機カルボン酸無水物については、一般に用いられる反応で良い。

【0145】すなわち、フェノール性水酸基に対しエステル化すべき任意の量の有機カルボン酸無水物を反応させたのち、副生する有機カルボン酸、過剰の有機カルボン酸無水物を常圧蒸留、減圧蒸留、水洗、炭酸塩等の弱塩基水洗浄等任意の方法もしくはそれらの組み合わせによって除去する事により、目的とするエステル化合物

を得るものである。すなわち部分エステル化を行う際は、フェノール性水酸基に対して任意の量、すなわち、好ましくは10モル%以上がエステル化されたエステル化物を用いる事が好ましい事から、10モル%以上の有機カルボン酸無水物を用い、完全にエステル化する際にはフェノール性水酸基に対して等モル以上、溶剤を兼ねればその上限は特に制限されるものではないが、経済効率、反応の容積効率を考慮すれば10倍モル%以下で用いればよい。なお、この使用量は後述の有機カルボン酸を用いた反応の際にも同様である。

【0146】エステル化反応温度は60℃乃至200℃の範囲、望ましくは80℃乃至180℃の範囲、特に望ましくは100℃乃至160℃の範囲が望ましい。エステル化反応時間は反応基質の種類や反応温度に大きく左右されるが、およそ1時間乃至25時間の範囲であり、現実的には高速液体クロマトグラフィーやガスクロマトグラフィー等でエステル化剤の消失や水酸基の消失などを追跡しつつ終点を決定することが望ましい。

【0147】該エステル化反応における溶媒は用いても用いなくても良い。原料とするフェノール性水酸基を有する物質が反応温度に於いて充分溶解し、且つエステル化剤が液体である場合、また反応温度において溶解、あるいは樹脂に溶解し反応に支障がない場合には無溶媒で反応を行えばよい。

【0148】溶媒を必要とするならば、反応に不活性な溶媒であれば全て使用することが出来る。それらを例示すれば、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、ジフェニルエーテル等の芳香族炭化水素類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の非プロトン性極性溶媒類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、等を単独で、あるいは任意の組み合わせで用いることが出来る。

【0149】エステル化反応は常圧、加圧(オートクレーブ中)、減圧のいずれでもよく、また反応系の雰囲気は空気中、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガス中のいずれでも良いが好ましくは窒素雰囲気下が良い。

【0150】次に、エステル化剤として有機カルボン酸ハライドを用いる場合における反応について説明する。この場合も一般に用いられる手法を用いることが出来る。すなわち、フェノール性水酸基に対してエステル化すべき任意の量の有機カルボン酸ハライドを反応させれば良い。この場合、副生するハロゲン化水素は、ビリジン、ピペラジン、トリエチルアミン等の反応に不活性な塩基を必要量存在させて系内においてトラップする方法と、ガスとして反応中に順次速やかに系外に放出し、

43

反応系外に設置された水またはアルカリトラップを用いて捕捉する場合が考えられるが、先に示した理由により、含窒素化合物、イオン性化合物の混入を避けるためハロゲン化水素ガスは反応中速やかに系外に放出する方法が好ましい。この時、やはり反応に不活性なガスの気流下において反応を行うとより好ましい。

【0151】有機カルボン酸ハライドの使用量は部分エステル化を行う際は、フェノール性水酸基に対して任意の量、すなわち本発明記載の硬化剤では10モル%以上がエステル化されたエステル化物を用いるので、10モル%以上の有機カルボン酸ハライドを用い、完全にエステル化する際にはフェノール性水酸基に対して等モルもしくは小過剰を用いればよく、大過剰用いることは特に制限されるものではないが、経済効率、反応の容積効率、さらに反応後の処理工程の煩雑さを考慮すれば水酸基に対して10倍モル以下、好ましくは5倍モル、さらに好ましくは3倍モルの範囲で用いればよい。反応温度、反応における溶媒の使用、反応の形態に関しては先の有機カルボン酸無水物の場合に準じればよい。

【0152】また、エステル化剤として有機カルボン酸を用いる場合に関してはほぼ有機カルボン酸無水物に準じればよいが、反応に際して酸触媒を必要とする。それを例示すれば、塩酸、硫酸、リン酸、ポリリン酸等の鉱酸類、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、エタансルホン酸、ジメチルスルホン酸、ジエチルスルホン酸等の有機スルホン酸類、トリフルオロメタンスルホン酸に代表される超強酸、アルカンスルホン酸型に代表される酸性イオン交換樹脂、パーカルオロアルカンスルホン酸型に代表される超強酸型イオン交換樹脂等である。

【0153】その使用量は、原料の重量に対して超強酸の場合が0.00001乃至5質量%、好ましくは0.0001乃至1質量%、より好ましくは0.001乃至0.1質量%の範囲、イオン交換樹脂類の場合が1乃至100質量%、好ましくは10乃至50質量%の範囲、その他の場合は0.01乃至10質量%、好ましくは0.1乃至5質量%の範囲である。この範囲を下まわると反応速度が低下し、現実的な反応時間では完結しない。またこの範囲より大きくなると、副反応が無視できなくなり、あるいは触媒の除去の行程の煩雑さ等を含めてコストの増大に繋がる。

【0154】以上、3種類のエステル化剤についてその反応を説明してきたが、いずれの場合もより精製度の高いエステル化物を得る必要のある場合には、反応終了後、水洗行程を導入すればよい。その場合はトルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル等の、水洗可能な溶媒を用いて、洗浄廃水に酸性成分、イオン性不純物が混入しなくなるまで洗浄すればよい。また、エステル化物のエステル化率は10モル%乃至100モル%の範囲であるが、好ましくは

30

40

50

44

50モル%乃至100モル%、さらに好ましくは90モル%乃至100モル%の範囲である。

【0155】本発明の液晶表示素子用シール剤組成物では、前記潜在性エポキシ硬化剤(2)と一緒に、後述する硬化促進剤(5)を併用使用する事が肝要な事である。併用する際の好ましい割合は、潜在性エポキシ硬化剤(2)：硬化促進剤(5)で表した質量比で(100:1)乃至(100:50)の範囲にとどめる事が好ましい。

【0156】液晶表示素子用シール剤組成物中の潜在性エポキシ硬化剤(2)の含有量を求める方法としては特に制約するものではないが、例えば、クロマト分取法、赤外吸収スペクトル法、官能基分析法、溶液／固体NMR(核磁気共鳴スペクトル)法を適宜組み合わせて行って良い。

【0157】〔(3)無機質充填剤〕本発明で用いる無機質充填剤(3)には、通常電子材料分野で無機充填剤として使用可能なものであればいずれでもよい。具体的には例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、珪酸アルミニウム、珪酸ジルコニウム、酸化鉄、酸化チタン、酸化アルミニウム(アルミナ)、酸化亜鉛、二酸化珪素、チタン酸カリウム、カオリン、アスベスト粉、非晶質シリカ粉、石英粉、雲母、ガラス纖維、カーボンブラック、窒化珪素、窒化アルミニウム、酸化チタン等が挙げられ、それらの1種または2種以上として良い。

【0158】より好ましい(3)としては高純度シリカ及びまたは高純度アルミナまたは酸化チタンとする事が良い。最も好ましくは、湿式分解物の原子吸光分析法で求めたアルカリ金属の含有量の総和量が50ppm以下、より好ましくは30ppm以下、特に好ましくは15ppm以下である高純度シリカ及びまたは高純度アルミナまたは酸化チタンとする事がより好ましい。そうする事で本発明の液晶表示素子用シール剤組成物硬化体からN液晶相に対し実質的に遊離イオンが移行するのを回避抑制できる。アルカリ金属の含有量の総和を50ppm以下とする為の精製方法には特に制約は無く、例えば製造原料の段階で水溶液化しイオン交換法精製法等の製造精製方法で得たものとする事が良い。

【0159】また、無機質充填剤(3)は、632.8nm波長のレーザー法粒子径測定器により求めた重量加重曲線上の99重量%粒子径値(d^{99})が5μm以下にあるものが好ましく、また重量加重曲線上の50重量%値で示される重量平均粒子径値(d^{50})が0.005乃至1μmの範囲とする事がより好ましい。

【0160】一般的には d^{99} が5μm以下である無機質充填剤を用いると液晶パネルのギャップ幅の寸法安定性が一層向上し好ましい。

【0161】本発明の液晶表示素子用シール剤組成物には無機質充填剤(3)の含有割合として5乃至50質量

%である。5質量%以上含有せしる事でスクリーン印刷またはディスペンサー塗布作業性を実質的に向上でき好ましい。また、50質量%以下とすることで組成物の流動性を確保でき、スクリーン印刷時のカスレ又はディスペンサー詰まりを多発することなく塗布作業出来好ましい。10乃至40質量%の範囲が特に好ましい。

【0162】また、無機質充填剤(3)は特に制約するものではないが、事前にエポキシ樹脂(1)やシランカップリング剤(7)でグラフト化変性させてのち使用することが好ましい。グラフト化変性は無機充填剤(3)の一部または全部に対してグラフト化変性されていてよい。その際、グラフト化率は、繰り返し溶剤洗浄法で求めた質量増加率で表され、通常無機質充填剤(3)の100質量部当たりエポキシ樹脂(1)、シランカップリング剤(7)のいずれか又は双方が1乃至50質量部化學的に結合されていることが好ましい。

【0163】液晶表示素子用シール剤組成物中の無機質充填剤(3)の含有割合を求める方法としては特に制約するものではないが、例えば、蛍光X線回析スペクトル法、元素分析法、熱分解残渣法、湿式分解-原子吸光法等が挙げられ、必要に応じてそれらを適宜組み合わせて実施して良い。

【0164】[(4)solubility parameter(s p値)が11.1乃至15(cal/cm³)^{1/2}の親水性ポリマー微粒子]本発明の液晶表示素子用シール剤組成物ではsolubility parameter(s p値)が11.1乃至15(cal/cm³)^{1/2}の親水性ポリマー微粒子(以下単に親水性ポリマー微粒子と略称する)を該組成物中に1乃至20質量%用いる事が肝要である。1質量部以上の使用で本発明の主要な課題とした液晶面接着性が実質的に可能ならしめるからであり、また20質量%未満とする事で該液晶表示素子用シール剤組成物硬化体の熟剛性を実質的に確保できる事から好ましい。

【0165】親水性ポリマー微粒子(4)の一次粒子の平均粒子径は、特に制約するものでは無いが、5μm以下とすることでギャップ出し作業性が確保できる。一次粒子の平均粒子径は0.01乃至5μmの範囲とすることが好ましく、0.2乃至3μmの範囲とすることが最も好ましい。

【0166】また、親水性ポリマー微粒子(4)は架橋型、非架橋型いずれでも使用することができるが、微架橋型がより好ましい。微架橋構造を持つ該親水性ポリマー微粒子は親水性ポリマーを製造する際に架橋性モノマーを全モノマー中に0.1乃至10質量%の範囲、好ましくは0.5乃至5質量%の範囲、最も好ましくは1乃至3質量%にすることが良い。

【0167】微架橋度の指標の一つとしては、ゲル分率がある。これは、10gの親水性ポリマー微粒子を50gのイソプロピルアルコール溶媒中に分散し、82°C1時間攪拌後に濾過、濾液量とその濾液中のポリマー含有

量(溶解量)を求め、ゲル分率(%) = (溶解量/10g) × 100とする指標である。このゲル分率指標で70乃至99.9%の範囲が好ましく、90乃至99.9%である事が大いに好ましい。

【0168】親水性ポリマー微粒子は、溶媒膨潤法により求めたSP値が11.1乃至14の範囲にあるものとする事が必須要件であり、好ましく11.5乃至13の範囲に有るもののが更に好ましい。なお、前記のSP値は一般式に基づく計算法で得た値であっても好ましく含まれるべき値である。その際の計算に必要な原子及び官能基の分子凝集エネルギー定数は1953年にP.A. Small氏またはが提唱した値、または1970年にK.L. Hoy氏が提唱した値を基とする事が良い。

【0169】親水性ポリマー微粒子(4)の具体的な例としては、例えば、溶媒法で求めたSP値で1.2乃至13.5のアクリロニトリルホモポリマーや同SP値が1.1.1乃至1.4にあるアクリロニトリル共重合体、または同SP値が11.1乃至1.4にあるネマチック型液晶高分子等である。

【0170】なお、ネマチック型液晶性ポリマーとしては、特に限定するものでは無いが、例えば、ネマチック型液晶性ポリ(メタ)アクリレート及びまたはネマチック型液晶性(メタ)アクリレートコポリマー、ネマチック型液晶ポリスチレン及びまたはネマチック型液晶ポリ-α-メチルスチレンまたはそれらのコポリマー類等が例示できる。

【0171】アクリロニトリルと共重合できるモノマーとしては特に限定は無いが、具体例としては、例えば、アクリル酸類、メタクリル酸類、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、スチレン、ジエン類等が挙げられる。ネマチック型液晶性ポリ(メタ)アクリレートとはネマチック液晶分子と同様な骨格を持ちかつその分末端に(メタ)アクリレート系の重合性官能基を有するモノマーを重合してなるものに代表される。

【0172】またネマチック型液晶性(メタ)アクリレートコポリマーとは前記ネマチック型液晶(メタ)アクリレートモノマーと共重合可能な他のモノマーとの共重合体であり、他のモノマーには特に限定は無いが、例えば、スチレン、α-メチルスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等として良い。またネマチック型液晶ポリスチレンとはネマチック液晶分子と同様な骨格を持ちかつその分末端にスチレン系の重合性官能基を結合させたモノマーを重合してなるものに代表される。またネマチック型液晶性ポリ-α-メチルスチレンとはネマチック液晶分子と同様な骨格を持ちかつその分末端にα-メチルスチレン系の重合性官能基を結合させたモノマーを重合してなるものに代表される。

【0173】ネマチック型液晶高分子としてより好まし

くは、該液晶高分子を構成するモノマー成分の分子構造が、例えば、エム・シャット (M. Schadt) とダブリュ・ヘルフリッヒ (W. Helfrich) らが提唱した TN型 (Twisted Nematic) の液晶、STN型 (Super Twisted Nematic) の液晶、または、クラーク (N. A. Clark) とラガウェル (S. T. Lagerwall) により提唱された強誘電型液晶等で表された骨格を有した重合性末端を持つモノマーの重合体からなり、かつ該液晶高分子の平均 SP 値が 11.1 乃至 14 に該当する N型液晶高分子がより好ましい具体例として例示できる。

【0174】また、親水性ポリマー微粒子 (4) では、特に限定するものでは無いが、GPC のポリスチレン換算質量平均分子量が、1,000 乃至 500,000 の範囲、より好ましくは 2,000 乃至 200,000 の範囲、特に好ましくは 5,000 乃至 100,000 の範囲に有る前記のアクリロニトリルホモポリマーまたはアクリロニトリル共重合体を選定使用する事が良い。

【0175】また、以下に詳述する 0°C 以下の軟化点温度を持つ疎水性ゴム状微粒子 (5) が親水性ポリマー微粒子の芯材となっている様、即ち、(4) は (5) の粒子表面に均一または不均一または不連続な複合層を形成してなる様することは大いに好ましい様の一つである。また、SP 値が 11.1 乃至 14 にある N型液晶高分子物質 (高分子液晶粒子とも言う) する事が好ましい。その高分子液晶粒子は GPC のポリスチレン換算平均質量分子量で 1,000 乃至 500,000、好ましくは 2,000 乃至 50,000 のものとする事がより好ましい。

【0176】液晶表示素子用シール剤組成物中の親水性ポリマー微粒子 (4) の含有割合を求める方法としては特に制約するものではないが、例えば、熱分解ガスクロマト法、凝固濾過法、固体核磁気共鳴スペクトル法等が挙げられる。

【0177】〔(5) 硬化促進剤〕本発明の液晶表示素子用シール剤組成物では硬化促進剤 (5) を該組成物中に 0.01 乃至 5 質量% 用いる事が肝要である。0.01 質量部以上の使用で保存安定性と加熱時の速硬化性を実質的に両立でき好ましい。また 5 質量% 未満とする事で該液晶表示素子用シール剤組成物硬化体のブリキュー時の貯蔵弾性率を実質的に有効な範囲に確保できる事から好ましい。

【0178】本発明の液晶表示素子用シール剤組成物で用いる事ができる硬化促進剤 (5) としては、前記潜在性エポキシ硬化剤 (2) を活性化させる事が認められるものとする事でよく、特に制約するものでは無いが、例えば、フォスファゼン化合物、1,1-ジアルキル尿素誘導体、トリスジメチルアミノメチルフェノールまたはその塩、1,8-ジアザビシクロ (5,4,0) ウンデ

10

20

30

40

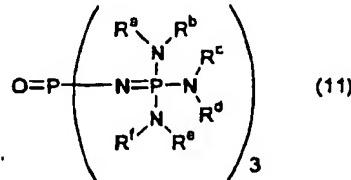
50

セン-7やその塩、1,5-ジアザビシクロ (4,3,0) -ノネン-5やその塩、6-ジブチルアミノ-1,8-ジアザビシクロ (5,4,0) -ウンデセン-7やその塩、トリフェニルfosfin 等が挙げられる。またこれらのマイクロカプセル化物も好ましく包含される。またイミダゾール化合物やその誘導体ならびにイミダゾールエポキシアダクト等を潜在性エポキシ硬化剤としてではなく硬化促進剤として使用する場合も好ましく本発明に包含される。特に好ましい硬化促進剤 (5) としては、フォスファゼン化合物、1,1-ジアルキル尿素誘導体である。

【0179】(フォスファゼン化合物) 前記フォスファゼン化合物とは、下記一般式 (11) [化 35] で示される物に代表される。

【0180】

【化 35】



(式中、R^a 乃至 R^f は水素原子、炭素数 1 乃至 10 の直鎖、分岐または環状のアルキル基あるいは炭素数 6 乃至 10 のアリール基またはアラルキル基を示し、全て同一であっても、それぞれ異なっていても良い。)

【0181】上記一般式 (11) で表される R^a 乃至 R^f は、全て同一であっても異なっていても良く、それらを具体的に挙げれば水素原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、1-ベンチル基、2-ベンチル基、3-ベンチル基、2-メチル-1-ブチル基、イソベンチル基、tert-ベンチル基、3-メチル-2-ブチル基、ネオベンチル基、n-ヘキシル基、4-メチル-2-ベンチル基、シクロベンチル基、シクロヘキシル基、1-ヘプチル基、3-ヘプチル基、1-オクチル基、2-オクチル基、2-エチル-1-ヘキシル基、ノニル基またはデシル基等の脂肪族炭化水素、フェニル基、トルイル基、ベンジル基、1-フェニルエチルまたは2-フェニルエチル基等の含芳香族炭化水素基を挙げることが出来る。これらのうち、好ましいものはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基またはシクロヘキシル基の様な炭素数 1 乃至 6 の脂肪族炭化水素基であり、より好ましくはメチル基、エチル基である。

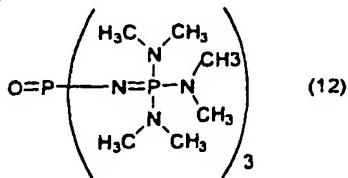
【0182】フォスファゼン化合物は、G.N.Kolian et al. Journal of General Chemistry of The USSR, 55, 1453 (1985) に記載されているように、オキシ三塩化リンに 3 分子のイミノトリスアミノ (無置換、一置換、二置換) ホスホランを反応させて合成することができ

る。更に、精製が必要であればカラムクロマトグラフィー、蒸留、再結晶等の汎用される方法により精製することが出来る。

【0183】この様にして得られる fosfazene 化合物は、通常固体である。またその fosfazene 化合物としては特に好ましい例として下記一般式(12)【化36】で示されたものとすることが大いに好ましい例である。

【0184】

【化36】



【0185】前記 fosfazene 化合物は、好ましくは、湿式分解物の原子吸光分析法で求めたアルカリ金属の総和含有量が 50 ppm 以下、より好ましくは 30 ppm 以下、特に好ましくは 15 ppm 以下とする事がより好ましい。そうする事で本発明の液晶表示素子用シール剤組成物硬化体が液晶接触時に於いて、N 液晶相に対し実質的に遊離イオンが移行するのを回避抑制できる。アルカリ金属の含有量の総和が 50 ppm 以下とする為の精製方法には特に制約は無く、例えば溶剤抽出精製法等の既に公知の方法で行って良い。

【0186】(1, 1-ジアルキル尿素誘導体) 例えば、3-(p-クロロフェニル)-1, 1-ジメチル尿素、3-(o, p-ジクロロフェニル)-1, 1-ジメチル尿素、2, 4-[ビス(1, 1-ジメチル尿素)]トルエン、2, 6-[ビス(1, 1-ジメチル尿素)]トルエン 等が代表例である。1, 1-ジアルキル尿素誘導体としてはジメチルアミンの 2 モルとジイソシアートの 1 乃至 1, 2 モルとの付加体であるビス(1, 1, -ジメチル尿素)トルエンがより好ましい例である。

【0187】(トリスジメチルアミノメチルフェノール塩) トリスジメチルアミノメチルフェノール塩には、例えば、トリスジメチルアミノメチルフェノールオクチル酸塩、トリスジメチルアミノメチルフェノールオレイン酸塩、トリスジメチルアミノメチルフェノール磷酸塩等が挙げられる。

【0188】(1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7 塩) 1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7 塩(以下単に DBU 塩と呼ぶ)には、例えば、DBU フェノール塩、DBU 多価フェノール化合物塩、DBU ポリフェノール塩、DBU オクチル酸塩、DBU オレイン酸塩、DBU 磷酸塩等が代表的な例である。

【0189】(1, 5-ジアザビシクロ(4, 3, 0)ノネン-5 塩) 1, 5-ジアザビシクロ(4, 3,

0) ノネン-5 塩(以下単に DBN 塩と呼ぶ)には、例えば、DBN フェノール塩、DBN 多価フェノール化合物塩、DBN ポリフェノール塩、DBN オクチル酸塩、DBN オレイン酸塩、DBN 磷酸塩、DBN パラトルエンスルフォン酸塩等が代表的な例である。

【0190】(6-ジブチルアミノ-1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7 塩) 6-ジブチルアミノ-1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7 塩(以下単に DB 塩と呼ぶ)には、例えば、DB フェノール塩、DB 多価フェノール化合物塩、DB ポリフェノール塩、DB オクチル酸塩、DB オレイン酸塩、DB 磷酸塩、DB パラトルエンスルフォン酸塩等が代表的な例である。

【0191】なお、本発明の液晶表示素子用シール剤組成物中に硬化促進剤の含有割合を測定する方法には特に制約はないが、例えば、クロマト分取法、水抽出分取法、赤外吸収スペクトル法、リン元素分析法等を組み合わせて実施されて良い。

【0192】本発明の液晶表示素子用シール剤組成物では前記した(1)乃至(5)からなる組成物であれば好ましく、その構成は:

- (1)エポキシ樹脂 20 及至 83. 99 質量%
- (2)潜在性エポキシ硬化剤 10 及至 35 質量%
- (3)無機質充填剤 5 及至 50 質量%
- (4) solubility parameter(s p 値) が 11. 1 及至 15(c al/cm³)^{1/2} の親水性ポリマー微粒子 1 及至 20 質量%
- (5)硬化促進剤 0. 01 及至 5 質量%

からなるエポキシ樹脂組成物 1 である事が好ましい。

【0193】また本発明の液晶表示素子用シール剤組成物では、

- (1)エポキシ樹脂 20 及至 82. 99 質量%
- (2)潜在性エポキシ硬化剤 10 及至 35 質量%
- (3)無機質充填剤 5 及至 50 質量%
- (4) solubility parameter(s p 値) が 11. 1 及至 15(c al/cm³)^{1/2} の親水性ポリマー微粒子 1 及至 10 質量%
- (5)硬化促進剤 0. 01 及至 5 質量%
- (6) 0℃以下の軟化点温度を持つ疎水性ゴム状ポリマー微粒子 1 及至 20 質量%

からなるエポキシ樹脂組成物 2 がより好ましい態様として挙げられる。

【0194】前記した(6) 0℃以下の軟化点温度を持つ疎水性ゴム状ポリマー微粒子を以下に詳述する。

【0195】[(6) 0℃以下の軟化点温度を持つ疎水性ゴム状ポリマー微粒子] 本発明の液晶表示素子用シール剤組成物においては、捩り振子法と言われる Torsional Braided Analyzer(以下単に TBA と呼ぶ。)で求めた軟化点温度で、0℃以下の軟化点温度を持つ疎水性ゴム状ポリマー微粒子(6)(以下の記載では単にゴム状ポリマー微粒子と呼ぶ事がある。)を 1 及至 20 質量% 含有させる事が好ましい。そ

51

の際、前記ゴム状ポリマー微粒子の一次粒子の平均粒子径としては0.01乃至5μmがより好ましく、更に好ましくは0.01乃至3μmとすることが良く、0.05乃至2μmがより特に好ましい。

【0196】本発明の液晶表示素子用シール剤組成物中にゴム状ポリマー微粒子が1質量%以上の使用で、本発明の液晶表示素子用シール剤組成物を用いて製造される液晶表示素子自体のプレッシャークッカーテスト後の接着信頼性を向上出来好ましい。また20質量%以下とする事で硬化体に必要な耐熱剛性を確保出来、好ましい。より好ましくは3乃至12.5質量%の範囲で含有させる事が挙げられる。特に、ゴム状ポリマー微粒子(6)を液晶表示素子用シール剤組成物中に占める割合で5乃至10質量%とする事がより特に好ましい。

【0197】また、ゴム状ポリマー微粒子(6)の軟化点温度を0℃以下とすることで、低温下での接着信頼性がより向上する傾向にあり、好ましい。また更に、ゴム状ポリマー微粒子(6)の一次粒子径が5μm以下とすることにより、液晶セルのギャップを薄くすることができ、高価な液晶の使用量を抑制することができると共に液晶表示応答速度をも向上することができる。

【0198】特に好ましいゴム状ポリマー微粒子(6)としては、-30℃以下の軟化点温度を持ちその一次粒子径が0.01乃至3μmの範囲のシリコンゴム微粒子、及び／またはアクリルゴム微粒子またはポリオレフィンゴム微粒子である事が挙げられ、更に好ましくはそのゴム状ポリマー微粒子(6)が架橋性ゴム粒子である事が良い。

【0199】これらのゴム状ポリマー微粒子(6)は軟化点温度が0℃以下であれば既に公知の以下のゴム状ポリマーを適宜選定使用できる。例えばアクリルゴム系のゴム状ポリマー、シリコンゴム系のゴム状ポリマー、共役ジエンゴム系のゴム状ポリマー、オレフィンゴム系ゴム状ポリマーが例示できる。特にこれらのゴム状ポリマーはエポキシ基と反応する官能基を有することが好ましい。これら液晶表示素子用シール剤組成物に用いるゴム状ポリマー微粒子(6)は前記したものの中から1種または2種以上で使用してよい。

【0200】これらゴム状ポリマー微粒子の具体例を以下に示す。

<アクリルゴム系のゴム状ポリマー微粒子>アクリルゴム系のゴム状ポリマー微粒子の具体的な例としては、例えば、コア部がアクリルゴムからなるコア／シェル型エマルジョンを乾燥して得られる粒子を用いる方法、また、エポキシ樹脂中でアクリル系モノマーを非分散重合させてなる樹脂組成物を用いる方法、また更には、エポキシ基と反応する官能基を導入してなるアクリルゴムポリマー溶液を別個に調整後、エポキシ樹脂中に投入または滴下して、機械的に混合し、脱溶剤またはグラフト化させてアクリルゴム微粒子をエポキシ樹脂中に安定化する。

10

に分散させてなる樹脂組成物を用いる方法などがある。

【0201】<シリコンゴム系のゴム状ポリマー微粒子>シリコンゴム系のゴム状ポリマー微粒子の具体的な例としては、例えば、粉末状のシリコンゴム微粒子を用いる方法、また、エポキシ樹脂に二重結合を導入してその二重結合と反応可能な片末端アクリレート基を持つシリコンマクロモノマーを反応させた後、ビニルシリコンとハイドロジェンシリコンとを仕込んで分散重合させてなる樹脂組成物を用いる方法がある。

【0202】<共役ジエンゴム系のゴム状ポリマー微粒子>共役ジエンゴム系のゴム状ポリマー微粒子の具体的な例としては、例えば、1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、イソブレン、1,3-ヘキサジエン、クロロブレン等のモノマーを重合または共重合して得られた共役ジエンゴム状ポリマー微粒子が例示でき、すでに公知の物として良く、特に制約はない。市販品をそのまま使用して良い。より具体的な共役ジエンゴムの例としては、S P値が10より小さい、ブタジエンとアクリロニトリルとの共重合体がある。

【0203】<オレフィンゴム系ゴム状ポリマー微粒子>オレフィンゴム系ゴム状ポリマー微粒子の具体的な例としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブテン等の単独非晶質重合体または共重合可能な他のモノマーとの共重合体やターポリマーからなる微粒子またはその組成物が例示できる。オレフィンゴムラテックス等の形で市販されている物を入手し、エポキシ樹脂中で脱水処理し、オレフィンゴムをエポキシ樹脂中に分散安定化させてなる樹脂組成物として使用する方法も良い例である。

【0204】<複合化ゴム粒子>複合化ゴム粒子としては例えば前記したアクリル系、シリコン系、共役ジエン系、オレフィン系の2種以上からなるグラフトポリマー及び／またはブロックポリマーまたはコアシェルポリマー、複層ポリマー等からなる微粒子が例示できる。

【0205】<エポキシ基と反応する官能基を有するゴム状ポリマー>エポキシ基と反応する官能基を有するゴム状ポリマーとしては例えは前記したアクリル系、シリコン系、共役ジエン系、オレフィン系の粒子にエポキシ基と反応する官能基を導入してなるものが代表的な例である。そのエポキシ基と反応する官能基を有するゴム状ポリマーでは、エポキシ基と反応する官能基を有する单量体に由来する構造がゴム状ポリマー中に占める重量割合で0.1乃至2.5質量%であることが好ましい。

【0206】エポキシ基と反応する官能基を有する单量体に由来する構造の含有量を0.1質量%以上2.5質量%以下とすることで得られる液晶表示セル用シール材組成物の接着性が著しく向上するので好ましい。エポキシ基と反応しうる官能基としては、例えば、メルカプト基、アミノ基、イミノ基、カルボキシル基、酸無水物基、エポキシ基、ヒドロキシル基等が挙げられる。

【0207】ゴム状ポリマーにはこれらの官能基のうち少なくとも1種を0.01乃至2.5質量%が好ましく、0.1乃至1.0質量%導入されているものが更に好ましい。それらの官能基の導入方法には特に限定は無く、官能基含有モノマーと主鎖ポリマーを構成するモノマーとのランダム共重合法、交互共重合法、縮合重合法、付加重合法、コアーシェル重合法による導入方法、イオン吸着導入法、膨潤含浸導入法、ゴム状粒子を形成するポリマーへグラフト重合する方法等いずれの方法でもよい。このなかでも共重合したり、グラフト重合方法することで、少ない量で効率良くゴム状ポリマー微粒子表面近傍に必要な官能基を導入出来るので好ましい。

【0208】本願発明の液晶表示セル用シール材組成物では、先の親水性ポリマー微粒子(4)ならびに疎水性ゴム状ポリマー微粒子(6)がエポキシ樹脂中に粒子として形状を保持するものが好ましい。

【0209】エポキシ樹脂中に粒子として存在している事を判別する方法としては、特に制約は無いが、例えば濁りの全く無いエポキシ樹脂(1)と親水性ポリマー微粒子(4)及びまたはゴム状ポリマー微粒子(6)との混合物を作り同組成物を光学顕微鏡で観察しポリマー微粒子の存在を確認する方法、または同組成物にポリメルカブタン系室温硬化剤またはポリアミン系室温硬化剤などの必要量を添加して得た硬化体の微小切断面をオスミウム酸染色増感して走査型電子顕微鏡(TEM)観察する方法または透過型電子顕微鏡(SEM)観察する方法、硬化体のミクロ層を顕微IR測定して判別する方法等が適宜採用できる。

【0210】また本発明の液晶シール剤組成物中にゴム状ポリマー微粒子(6)が微粒子として存在している事を判定する方法には、特に限定制約は無いが、例えばそのものの熱硬化物を得た後、その微小切断面をオスミウム酸染色増感してTEM観察またはSEM観察する方法、また同様にして得た硬化体破断面のSEM観察と同時に元素分布解析結果像と比較して判別する方法、または、硬化体表面を公知の方法で選択性を持たせてエッティング後にTEM観察またはSEM観察する方法、硬化体のミクロ層を顕微赤外吸収スペクトル(顕微IR)測定して判別する方法、硬化体のミクロ層を熱線照射し分解発生してくるガス種成分から種別と共にその粒子径を判別する方法等が適宜採用できる。

【0211】また調整済みの液晶シール剤組成物中に含まれるゴム状ポリマー微粒子(6)の添加配合量を測定する方法としては、特に限定制約は無いが、例えばその液晶シール剤組成物の赤外線吸収スペクトル(IR)からゴム状ポリマー微粒子に特定されて現れる吸収スペクトルの検出線から求める方法、IR分析から特定されたゴム状ポリマー微粒子種を知り、そのゴム状ポリマー微粒子種で発現することが明らかな作用効果の指標量としてTGA測定による低温域の弾性率減衰率量[G"]か

ら求める方法、熱分解ガスクロマトグラフィー法、元素分析法、硬化体の複数のSEM写真からゴム状ポリマー微粒子占有体積を求めて重換算して求める方法、加熱分解ガス成分分析から求める方法等を適宜採用して良い。そして本発明の液晶表示素子用シール剤組成物中では、ゴム状ポリマー微粒子(6)がエポキシ樹脂(1)と事前にグラフトしても良く、グラフトしていないなくても良い。

【0212】本発明の液晶表示素子用シール剤組成物では、前記した(1)乃至(5)または(1)乃至(6)からなる一液型エポキシ樹脂組成物の1.00質量部に対し、更に(7)としてシランカップリング剤の0.1乃至5質量部とを含有させてなるエポキシ樹脂組成物がより更に好ましい。0.1質量部以上の使用でガラス基板等に対する接着性が確保でき、5質量部未満の使用で実質的に非滲み出し性と接着信頼性を同時に確保出来、好ましい。より好ましくは0.5乃至3質量部である。その際使用されるシランカップリング剤(7)を以下に詳述する。

【0213】【(7) シランカップリング剤】液晶表示素子用シール剤組成物中のシランカップリング剤

(7)の含有割合を求める方法としては特に制約するものではないが、例えば、熱分解ガスクロマト法、液体クロマト分取-核磁気共鳴スペクトル法、液体クロマト-元素分析法等が挙げられる。

【0214】シランカップリング剤(7)としてはいずれでも使用することができるが、例えばトリアルコキシシラン化合物またはメチルジアルコキシシラン化合物等を挙げることができる。好ましくは、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-アミノエチル- γ -イミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-アミノエチル- γ -イミノプロピルトリメトキシシラン、N-アミノエチル- γ -イミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -イソシアナートプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -イソシアナートプロピルトリエトキシシラン等が例示出来る。なかでも γ -グリシドキシプロピルメチルジエト

キシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラングリジルシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリエトキシシランが特に好ましい例である。

【0215】本発明の液晶表示素子用シール剤組成物では、前記した(1)乃至(5)、(1)乃至(6)、

(1)乃至(7)のいずれかの一液型エポキシ樹脂組成物の100質量部に対し、更に(8)としてギャップコントロール剤の0.1乃至5質量部とを含有させてなるエポキシ樹脂組成物がより最も好ましい。0.1質量部以上の使用でギャップコントロール精度が実質的に確保でき、5質量部未満の使用で実質的に塗布作業性を確保すると共にギャップコントロール性の性質を両立できるから好ましい。より好ましくは1乃至3質量部である。その際使用されるギャップ出しコントロール剤(8)を以下に詳述する。

【0216】[(8) ギャップ出しコントロール剤] ギャップコントロール剤(8)とは、液晶表示素子のギャップ幅を1乃至7 μ mの幅で任意かつ正確に調節することができる物質の事であり、このようなものであれば有機質または無機質のいずれでも使用することができる。

【0217】液晶表示素子用シール剤組成物中のギャップ出しコントロール剤(8)の含有割合を求める方法としては特に制約するものではないが、例えば、硬化体によるSEM像画像解析法、同TEM像画像解析法、分級濾別法、熱分解ガスクロマト法、加熱残渣-蛍光X線回折法、元素分析法等が挙げられる。ギャップ出しコントロール剤(8)としては例えば、エポキシ樹脂(1)又は必要に応じて用いる溶剤(9)などによって変形や溶解、膨潤されない真球状、サッカーボール状粒子、棒状繊維等の上下左右対象の無機質粒子または熱硬化性のポリマー粒子が挙げられる。ギャップ出しコントロール剤(8)の無機質粒子の例としては、真球シリカ粒子、真球アルミナ粒子、ガラス短纖維、金属短纖維、金属粉等が挙げられる。

【0218】また、有機質のギャップ出しコントロール剤(8)としては、熱硬化性のポリスチレン真球状粒子や、その他、フェノール樹脂系熱硬化粒子、ベンゾグアナミン樹脂系熱硬化粒子等が挙げられる。無機質粒子はギャップ精度を高精度で制御可能であるので特に好ましい例である。

【0219】[(9) 溶剤] 本発明の液晶表示素子用シール剤組成物では、その組成物100質量部に対し、更に、エポキシ樹脂と相容しあつて沸点が150°C乃至220°Cの範囲にあるエポキシ基に対して不活性な溶剤(9)を1乃至25質量部の範囲で含有させる事があつて良い。溶剤を含有させる事でスクリーン印刷適性や接着被着体への濡れ性の向上が図れる。好ましくは沸点が160°C乃至200°Cの範囲にある高沸点溶剤が挙げら

れる。液晶表示素子用シール剤組成物中の溶剤(9)の含有割合を求める方法としては特に制約するものではないが、例えば、熱風乾燥法、熱分解ガスクロマト法、液体クロマト分取-核磁気共鳴スペクトル法、ガスクロマトマスマススペクトル法、液体クロマト-元素分析法等が挙げられる。

【0220】溶剤(9)の具体的な例としては、特に制約するものではないが、例えば、シクロヘキサンの如きケトン溶剤、エーテル溶剤、アセテート溶剤が好ましい例である。エーテル溶剤としてより具体的な例として、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブロピルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールジフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテルが挙げられる。

【0221】またアセテート溶剤として好ましくは、例えば、エチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルアセテート、エチレングリコールモノエチルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールジエチルアセテートから選ばれた少なくとも1種とすることが良い。

【0222】[(10) ワックス] 本発明の液晶表示素子用シール剤組成物は、必要に応じて更にワックス(10)を併用使用する事が好ましい。ワックス(10)の使用割合としては、本発明の液晶表示素子用シール剤組成物100質量部に対してワックスの0.1乃

至5質量%含有する事が良い。液晶表示素子用シール剤組成物中のワックス(10)の含有割合を求める方法としては特に制約するものではないが、例えば、熱分解ガスクロマト法、固体核磁気共鳴スペクトル法、炭化水素溶剤抽出一分別定量等が挙げられる。

【0223】すなわち、液晶表示素子用シール剤組成物100質量部に対してワックスを0.1質量部以上、5質量部以下とする事で、該硬化体の80℃、相対湿度95%以上の高温高湿環境下でその硬化物の80℃透湿度特性をよりいっそう小さくできるからである。それに伴って、高耐久性に富む液晶表示セルを製造可能ならしめるからである。

【0224】ワックス(10)としては特に限定はないいずれのワックスでも使用することができる。例えば、動物系天然ワックス、植物系天然ワックス、鉱物系天然ワックス、石油系ワックス、合成炭化水素系ワックス、変性ワックス、水素化ワックス等が挙げられる。このなかでも、融点が70℃以上150℃以下のワックスが好ましく、カルナバワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシャートロブッシュワックス、変性フィッシャートロブッシュワックスが特に好ましい。

【0225】又ワックス(10)を含有させてなる本発明の液晶表示素子用シール剤組成物では、その液晶表示素子用シール剤組成物の硬化前の状態に於いて、ワックスは独立した一次粒子として存在していることが好ましく、電子顕微鏡や光学顕微鏡観察による一次粒子の平均粒子径は、0.01乃至5μmの範囲にあることが好ましく、0.01乃至3μmの範囲にあることが更に好ましい。

【0226】以下にワックス(10)のより具体的な例を示す。

【0227】(動物系天然ワックス) 例えば、蜜ロウ、鯨ロウ、セラックロウ等が挙げられる。

【0228】(植物系天然ワックス) 例えば、カルナバワックス、オリキュリーワックス、キャンデリラワックス、木ロウ、ケーンワックス等が挙げられる。

【0229】(鉱物系天然ワックス) 例えば、モンタンワックス、オゾケライト、セレシン等が挙げられる。

【0230】(石油系ワックス) 例えば、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス等が挙げられ。

【0231】(合成炭化水素系ワックス) 例えば、フィッシャートロブッシュワックス及びその誘導体、ポリエチレンワックス及びその誘導体、ポリプロピレンワックス及びその誘導体等が挙げられる。

【0232】(変性ワックス) 例えば、酸化ワックス、モンタンワックス、酸変性ワックス等が挙げられる。

【0233】(水素化ワックス) 例えば、ステアリン酸アミドワックス等のアミドワックス、ポリエステルワックス、オパールワックス等が挙げられる。

【0234】[その他添加剤]必要に応じて更に、レベリング剤、顔料、染料、可塑剤、消泡剤の使用が可能である。

【0235】[液晶表示素子用シール剤組成物の調整方法]本願発明の液晶表示素子用シール剤組成物の調整は(1)エポキシ樹脂、(2)潜在性エポキシ硬化剤、(3)無機質充填剤、(4)親水性ポリマー微粒子、(5)硬化促進剤、(6)ゴム状ポリマー微粒子、更に必要に応じて

(7)シランカップリング剤、(8)ギャップ出しコントロール剤、(9)溶剤、(10)ワックス、レベリング剤、顔料、染料、可塑剤、消泡剤等のその他添加剤等を適宜添加し、混合すれば良く特に限定はない。混合には、例えば、双腕式攪拌機、ロール混練機、2軸押出機、湿式媒体分散機等の混練機械を介して行って良く、最終的に真空脱泡処理後にガラス瓶やポリ容器に密封充填され、貯蔵、輸送されて良い。

【0236】[液晶表示素子用シール剤組成物の物性]液晶表示素子用シール剤組成物の硬化前の粘度としては特に限定はないが、B型粘度計による25℃粘度が1乃至1000Pa·sの範囲が好ましく、5乃至500Pa·sの範囲がより好ましく、10乃至200Pa·sの範囲が最も好ましい。本願発明の液晶表示素子用シール剤組成物は事前に加熱養生等の方法で前記した範囲の粘度調製を経て製造されて良い。またB型粘度計のローター番号を同一とする毎分10回転のズリ速度から求められた10rpm粘度値と1回転ズリ速度の時の1rpm粘度値の比(1rpm粘度値/10rpm粘度値)であらわされるチクソ指數には、特に制約は無いが、好ましくは1乃至3の範囲である事が多い。

【0237】[液晶表示素子の製造方法]本願発明の液晶表示素子製造方法とは、本願発明の液晶表示素子用シール剤組成物をガラス製またはプラスチック製の液晶セル用基板の接合シール構成部位に印刷またはディスペンス塗布し、70乃至120℃の温度でプレキュア後、20乃至50℃まで冷却し必要に応じてセルギャップ剤を振りまいした該基盤上に液晶素子を構成する上で必要かつ十分な量のN液晶を滴下後、前記処理を実施していない基板で空気を閉じ込めない様にN型液晶を封入させて張り合わせ固定し、その対基板を100℃乃至200℃で熱圧縮処理し、該対基板を3乃至7μmの範囲で均質な厚みに接合固定させる。しかる後、脱気孔を二液型液晶シール剤組成物または紫外線硬化型液晶シール剤組成物で封孔させて得る事を特徴とする液晶表示素子の製造方法である。

【0238】N液晶材料には制約は無く例えばTN液晶、STN液晶、CN液晶が好適である。その際、溶剤を含有してなる液晶表示素子用シール剤組成物を完全硬化させて接着シールする際には事前にプレキュアが必要である。プレキュア条件には特に制約はないが、含有する溶剤分を100としてその少なくとも95重量%

59

以上が脱溶剂化でき、かつ含有する硬化剤の熱活性温度以下の加熱乾燥温度を選択する事が一般的であり、70℃乃至120℃が好ましい。一般的なプレキュー条件としてより好ましくはプレキュー温度が80℃乃至100℃の範囲、熱処理時間として30分乃至5分である。高温化するほど短時間乾燥にする事が好ましい。120℃を超えたプレキューであっても脱溶剂化は可能であるが、硬化反応の進行でギャップコントロール精度が低下傾向にあり注意が必要である。

【0239】用いられる液晶素子用基板としては、例えば、ガラス基板、プラスチック基板が挙げらる。前記した基板群では当然の事として酸化インジウムで代表される透明電極やポリイミド等で代表される配向膜その他無機系電気絶縁膜等が必要部に施工されてなるいわゆる液晶セル構成用ガラス基板または同プラスチック基板が用いられる。基板に液晶表示素子用シール剤組成物を塗布する方法には特に限定ではなく、例えばスクリーン印刷塗布方法またはディスペンサー塗布方法などで行って良い。また、塗布後は、必要に応じてプレ乾燥してもらひる。

【0240】加熱圧縮硬化条件としては特に制約するものではないが、100℃乃至200℃で24分至0.5時間、より好ましくは110℃乃至180℃で24乃至1時間とする事が良い。また、仮接着工程や加熱圧縮硬化工程を熱ロールや剛体熱プレスまたは真空熱プレス等で1段加熱法または多段加熱法を適宜採用して行って良い。要は、液晶表示素子としての機能を著しく害する硬化歪みを残さないまたは発生させない圧縮治具または熱プレス機及び熱硬化条件を選択することが好ましい。

【0241】熱プレスには、枚葉熱プレスと多段熱プレスとが知られているが、前者の枚葉熱プレスとは、一セット枚づづ接合する仕様の熱プレス機を意味し、後者の多段熱プレスとは上下熱プレス盤の間に複数のセット素子を挟み込む仕様からなる熱プレス機の事である。また真空下に熱圧を加える事が出来る熱プレスを真空熱プレスと呼び、前記同様、枚葉型と多段型とがある。大気下で直接熱圧を加える事ができる熱プレスを剛体熱プレスと呼び、そのいずれの熱プレス方式であつてよい。

【0242】[液晶表示素子]また本願発明の液晶表示素子とは、本願発明の液晶表示素子用シール剤組成物をガラス製またはプラスチック製の液晶セル用基板の接合シール構成部位に印刷またはディスペンス塗布し、70乃至120℃の温度でプレキュー後、20乃至50℃まで冷却し必要に応じてセルギャップ剤を振りまいた該基盤上に液晶素子を構成する上で必要かつ十分な量のN液晶を滴下後、前記処理を実施していない基板で空気を閉じ込めない様にN型液晶を封入させて張り合わせ固定し、その対基板を100℃乃至200℃で熱圧縮処理し、該対基板を3乃至7μmの範囲で均質な厚みに接合固定させる。かかる後、脱気孔を二液型液晶シール剤組

10

成物または紫外線硬化型液晶シール剤組成物で封孔させて得る事を特徴とする液晶表示素子製造方法で得られた液晶表示素子である。

【0243】二液型液晶シール剤組成物としては特に限定はない。例えばエポキシ樹脂とポリアミド硬化剤からなる二液型液晶シール剤組成物、エポキシ樹脂とポリチオール硬化剤からなる2液液晶シール剤組成物、エポキシ樹脂とポリアミン硬化剤とからなる二液型液晶シール剤組成物等を例示できる。

【0244】本願発明で用いられるN液晶表示素子としては、例えば、エム・シャット(M. Schadt)とダブリュ・ヘルフリッヒ(W. Helfrich)らが提唱したTN型(Twisted Nematic)の液晶素子あるいはSTN型(Super Twisted Nematic)の液晶素子、または、シアノ系TFT液晶を用いた薄膜トランジスター(TFT)液晶表示素子等が好ましい例として挙げられる。

【0245】

【実施例】以下、代表的な実施例により本発明を詳細に説明するがこれに限定されたものではない。例中記載の%、部とはそれぞれ質量%、質量部を意味する。また、例中用いた原材料種(略記号)は以下の通りである。

【0246】[試験方法]

(貯蔵安定性試験)液晶表示素子用シール剤組成物100部をポリエチレン製容器に入れ、密封してのち、密封時の20℃B型粘度値を100とし-10℃/30日経過後の同粘度値の変化率で表す。10%未満の変化率であった場合貯蔵安定性が良好の意味で記号○で、また11乃至50%の変化率であった場合を貯蔵安定性がやや問題の意味で記号△で、50%を超える変化があった場合を貯蔵安定性不良の意味で記号×で例中に記載した。

【0247】(塗付作業性試験)氷点下以下のポリエチレン製容器に密封保存された液晶表示素子用シール剤組成物を取り出し、2時間かけて室温25℃に戻した。その時点の25℃E型粘度値を100とし25℃で12時間放置後の粘度変化率で表し、15%未満の変化率である場合を塗付作業性は良好として記号○で、また16乃至50%の変化率であった場合を塗付作業性にやや欠けるとして記号△で、50%を超える変化がある場合を塗付作業性に著しく欠けるの意味で記号×で例中に記載した。

【0248】(Bステージ化組成物の80℃乃至120℃E型粘度特性)各例の液晶表示素子用シール剤組成物を平滑な離型フィルム上に厚さ50μm厚みで塗布し、80℃で20分熱処理させて得られたBステージ化組成物塊0.6部をすばやく採取し、E型粘度計にて、80℃から1℃/2分の等速昇温させ120℃までの温度-粘度曲線を求めた。その温度-粘度曲線から80℃から120℃の範囲下の最低粘度(ボトル粘度とも呼ぶ)を読み取り、その値が5Pa·s未満である場合を例中で

20

30

40

50

は記号×(−)で示し、また5乃至500Pa·sである場合を記号○で、また501乃至1000Pa·sである場合を記号△で示した。また10000Pa·sを越える場合を記号×(+)で示す。

【0249】(透湿度特性)各例の液晶表示素子用シール剤組成物を平滑な離型フィルム上に厚さ100μm厚みで塗布し、80℃で30分熱処理後、更に150℃で90分熱硬化させて得られた硬化膜を切り出し、日本工業規格(JIS)の防湿包装材料の透湿度試験方法(カップ法)JIS-Z-0208に準じた透湿度試験を実施し、60℃時の24時間で透湿した膜厚100μm当たりの水蒸気量(単位:g/m²·24hrs)を求めた。その結果、透湿度特性が50g/m²·24hrs未満の場合をその液晶表示素子用シール剤組成物が低透湿性に特に優れると言う意味で例中では記号○で、また50g以上乃至200g/m²·24hrs未満である場合をその液晶表示素子用シール剤組成物が低透湿性が良好と言う意味で例中では記号○で、また、60℃透湿度特性が200g/m²·24hrsを超える場合をその液晶表示素子用シール剤組成物が低透湿性に欠ける事の意味で例中では記号×で記載した。

【0250】(硬化体の熱変形温度)各例の液晶表示素子用シール剤組成物を平滑な離型フィルム上に厚さ100μm厚みで塗布し、80℃で30分熱処理後、更に150℃で90分熱硬化させて得られた硬化膜の小片(15mm角)を切り出し、該硬化体を40℃から180℃まで毎分5℃の昇温下にTMA(Termomechanical analysis)測定した。歪み量変曲点をその硬化体の熱変形温度(T_g)とした。

【0251】(硬化体の吸水率)各例の液晶表示素子用シール剤組成物を平滑な離型フィルム上に厚さ100μm厚みで塗布し、80℃で30分熱処理後、更に150℃で90分熱硬化させて得られた硬化膜を100mm角に切り出し、該硬化体を煮沸水に30分浸漬後の重量増加量を求め、その値を元の質量で割った値に100を乗じた値を吸水率とした。すなわち、吸水率(%)=(煮沸水浸漬後の質量増加量/試験前の質量)×100で示す。

【0252】(遊離イオン濃度)各例の液晶表示素子用シール剤組成物を平滑な離型フィルム上に厚さ100μm厚みで塗布し、80℃で30分熱処理後、更に150℃で90分熱硬化させて得られた硬化体粉末1質量部と10質量部の超純水とを80℃で30分接触させて得られた抽出水のイオン伝導度を測定し、伝導度が20μs/cm以下の場合を記号○で、また20.1乃至49.9μs/cmにある場合を記号△で、また50μs/cm以上の場合を記号×と、それぞれ例中に表示。

【0253】(接合シール試験)各例に示された条件でのロール熱プレス硬化工程と更に平板熱プレス工程とを経て製造された液晶表示用セルを拡大鏡を介して肉眼で

観察し、シールラインの乱れの有無、および貫通泡の発生によるシール不良箇所の有無を測定した。

【0254】(プラスチック基板に対する液晶面接着試験)未処理かつ清浄な厚さ100μm幅1インチのポリカーボネート製LCD用基板上の中程に各例に記載の液晶表示素子用シール剤組成物を厚み15μm幅2mmに5本塗布し、80℃で10分プレキュアーザせた。一方、各例中に記載のN液晶に浸漬後、10分間垂直下に放置してなる厚さ100μm幅1インチのポリカーボネート製LCD用基板を前記シール剤塗布基板上に室温下で重ね、120℃熱ロールにて仮接着させた。その後、仮接着させた該試験体を平板熱プレスにて固定し、圧力0.05N/cm²下120℃3時間かけて接着しTピール試験片を作成した。得られたTピール試験片をインテスコ製万能引っ張り試験機にて引っ張りスピード5cm/minにてTピール剥離強度を求めた。

【0255】(ガラス基板に対する液晶面接着性)未処理かつ清浄な厚さ5mm幅1インチの硬質ガラス板上の中心部に各例に記載の液晶表示素子用シール剤組成物を厚み20μm幅5mm円状に塗布し、80℃で10分プレキュアーザせた。一方、各例中に記載のN液晶に浸漬後、10分間垂直下に放置してなる厚さ5mm幅1インチの同硬質ガラス板を前記シール剤塗布基板と直行する様に重ね、仮接着させた。その後、仮接着させた該試験体を平板熱プレスにて固定し、圧力0.05N/cm²で150℃1時間かけて各例の液晶表示素子用シール剤組成物にて接合し垂直剥離試験片を作成した。得られた垂直剥離試験片をインテスコ製万能引っ張り試験機にて引っ張りスピード1cm/minにて単位面積当たりの垂直剥離強度を求めた。

【0256】(プラスチック基板に対する非液晶面接着性)未処理かつ清浄な厚さ100μm幅1インチのポリカーボネート製LCD用基板上に各例に記載の液晶表示素子用シール剤組成物を厚み15μm幅2mmで5本塗布し、80℃で10分プレキュアーザせた。もう一方の清浄な厚さ100μm幅1インチのポリカーボネート製LCD用基板を室温下で重ね、120℃熱ロールにて仮接着させた。その後、仮接着させた該試験体を平板熱プレスにて固定し、圧力0.05N/cm²下120℃3時間かけて接着しTピール試験片を作成した。得られたTピール試験片をインテスコ製万能引っ張り試験機にて引っ張りスピード5cm/minにてTピール剥離強度を求めた。

【0257】(ガラス基板に対する非液晶面接着性)未処理かつ清浄な厚さ5mm幅1インチの硬質ガラス板上に中心部に各例に記載の液晶表示素子用シール剤組成物を厚み20μm、5mm円状に塗布し、80℃で10分プレキュアーザせた。もう一方の清浄な同形状硬質ガラス板を直行させて重ね、仮接着させた。その後、仮接着させた該試験体を圧力0.25N/cm²で平板熱プレ

63

スにて固定し、圧力 0.05 N/cm^2 下 150°C 1時間かけて接合し垂直剥離試験片を作成した。得られた垂直剥離試験片をインテスコ製万能引っ張り試験機にて引っ張りスピード 5 cm/min にて1インチ当たりの垂直剥離強度を求めた。

【0258】(硬化体中のN型液晶含量の測定)未処理かつ清浄な厚さ 0.5 mm のプリキ板上に各例に記載の無溶剤型液晶表示素子用シール剤組成物5部を $20\mu\text{m}$ 厚さに塗布し、 80°C で15分プレキュアーさせたのち、塗布された液晶表示素子用シール剤組成物の質量を測定。次いで各例で示したN液晶(N液晶組成物)が充たされた金属製バット中に投じて密閉下に 150°C 1時間加熱処理したのち、プリキ板を取り出し、液晶表示素子用シール剤組成物硬化体の全表面を滤紙等で十分吸液净化させたのち、硬化体フィルムの質量を測定した。該硬化体フィルム質量からプレキュアー後の質量を引いた値を液晶質量とし、硬化体の液晶含量A(%) = (液晶量 + 硬化体質量) × 100の計算式から硬化体の液晶含量Aを求め、0.1%未満の場合を記号×で、0.1乃至1%の含有量である場合を記号△で、1%以上30%未満の範囲で含有している場合を記号○で、30%以上である場合は記号○と表示する。

【0259】(液晶表示素子用シール剤組成物の非滲みだし性) STN型液晶としてチッソ株式会社製品; JC4008を封入接着した後、脱気孔をストラクトボンドES-302【三井化学(株)製】で封孔し、フロント側に偏向板を貼り付け更にリヤ側には反射板つき偏向板を取り付けた。その後、該ユニットに駆動回路等を実装させて液晶パネルを作製した。その液晶パネルのシール剤近傍の液晶表示機能が駆動初期から正常に機能するか否かで非滲み出し性の評価判定を行った。該判定方法は、シール際まで液晶表示機能が発揮出来ている場合を非滲み出し性が確保されているとして記号○で、シール際の近傍の 1 mm 以内が正常に液晶表示されない場合をやや非滲み出し性に欠けるとして記号△で、またシール際の近傍 1.1 mm を超えて表示機能の異常を見た場合を非滲み出し性に著しく欠けるとして記号×と表示した。

【0260】(シール機能耐久性試験)液晶表示素子用シール剤組成物の非滲みだし性試験で得たと同様にして得た液晶表示パネルを用意し、 $65^\circ\text{C}/\text{RH }95\%$ の雰囲気下に250時間、同500時間、同1,000時間それぞれ放置後に取り出し、フロント側に偏向板を貼り付け更にリヤ側には反射板つき偏向板をそれぞれ取り付けた。その後、該ユニットに駆動回路等を実装させて表示機能の変化を観察した。その結果、表示ムラの発生が見られない場合を記号○で、表示ムラがセル周辺部のシール際からの距離で $150\mu\text{m}$ 以内に僅かに見られる場合を記号○で、表示ムラがセル周辺部のシール際からの距離で $151\text{ }/\text{to }500\mu\text{m}$ 未満の範囲で見られる場合

20

30

40

50

64

を記号△で、表示ムラがシール際 $500\mu\text{m}$ 以上に及び著しく表示機能の低下が発生している場合を記号×で、それぞれ例中に表示する。

【0261】[使用原材料等]

1. エポキシ樹脂(1)

樹脂1部に対し超超純水10部を接触させてなる抽出水(以下単に抽出水と呼ぶ)のイオン分析法から算出した加水分解性塩素濃度である 25 乃至 30 ppm のビスフェノールF型エポキシ樹脂(GPCによるポリスチレン換算質量平均分子量が約 350 乃至 370)【以下単にBPFと呼ぶ】、抽出水のイオン分析法から算出した加水分解性塩素濃度である 600 乃至 800 ppm のビスフェノールF型エポキシ樹脂(GPCによるポリスチレン換算質量平均分子量が約 350 乃至 370)【以下単に粗BPFと呼ぶ】、抽出水のイオン分析法から算出した加水分解性塩素濃度が 10 乃至 15 ppm の多官能性ノボラックエポキシ樹脂(GPCによるポリスチレン換算質量平均分子量で約 1000)【以下単にNPFと呼ぶ】、2官能性の変性エポキシ樹脂として抽出水のイオン分析法から算出した加水分解性塩素濃度が 15 乃至 20 ppm にある旭電化工業社製の高純度化アデカ4000S【以下単にアデカ4000SHと呼ぶ】、また抽出水のイオン分析法から算出した加水分解性塩素濃度が 40 乃至 50 ppm の高純度化 $1,6$ -ヘキサンジオールジグリシルエーテル【以下単に $1,6$ HDGと呼ぶ】、抽出水のイオン分析法から算出した加水分解性塩素濃度が 150 乃至 170 ppm の τ -ブチルフェノールモノグリシルエーテル【以下 τ -BMGと呼ぶ】をそれぞれ用意した。その他特殊エポキシ樹脂は各例中に記載した。

【0262】2. 潜在性エポキシ硬化剤(2)

フェノールノボラック樹脂としては、群栄化学社製ノボラックPSM-4261を、エステル化フェノールノボラック樹脂としては、下記の合成例4に示した様に群栄化学社製ノボラックPSM-4261のフェノール性水酸基の98モル%をベンゾイルエステル化した樹脂(以下エステル化PSM-4261と呼ぶ)を用意した。なお、以下に示すエステル化変性物では特に述べる以外は合成例4に準じたエステル化変性手段を経て得たものである。

【0263】フェノールアラルキル樹脂としては三井化学製品「ザイロックXLC」(フェノール核が p -キシリレン核とメチレン結合を介して結合されて成る該樹脂)から特にGPCによるポリスチレン換算の質量平均分子量が約 1090 、軟化点が 71°C 、遊離フェノール 0.01% 以下、塩素原子の含有量で 0.01% 以下、抽出水のイオン伝導度で $3\mu\text{s/cm}$ の物(以下では単にザイロックXLCと呼ぶ)を、またそのエステル化フェノールアラルキル樹脂としては、該ザイロックXLCの活性フェノール性水酸基の99モル%をベンゾイルエステ

ル化してなり、抽出水のイオン伝導度で $11 \mu\text{s}/\text{cm}$ の樹脂（以下では単にエステル化アラルキル樹脂と呼ぶ）を用意した。

【0264】脂環化合物変性ノボラック樹脂としては、精製フェノールと α , α -ジメチルエーテル-2, 5-ジシクロペンタジエンとから誘導されたポリスチレン換算質量平均分子量が 969 でかつその抽出水のイオン伝導度が $7 \mu\text{s}/\text{cm}$ からなるいわゆるジシクロペンタジエン変性フェノールノボラック樹脂（以下では単に DCN 樹脂と呼ぶ）、または、フェノールと α , α -ジメチルエーテル-p-シクロヘキサンとから誘導されたポリスチレン換算質量平均分子量が 1084 でかつその抽出水のイオン伝導度が $10 \mu\text{s}/\text{cm}$ からなるいわゆるシクロヘキサン変性フェノールノボラック樹脂（以下では単に CHN 樹脂と呼ぶ）を、またそのエステル化脂環化合物変性ノボラック樹脂としては該ジシクロペンタジエン変性フェノールノボラック樹脂中の活性フェノール性水酸基の 91 モル%をベンゾイルエステル化してなりかつ抽出水のイオン伝導度が $10 \mu\text{s}/\text{cm}$ にあるもの（以下単にエステル化 DCN 樹脂と呼ぶ）、または、該シクロヘキサン変性フェノールノボラック樹脂中の活性フェノール性水酸基の 100 モル%をベンゾイルエステル化してなりかつ抽出水のイオン伝導度が $6 \mu\text{s}/\text{cm}$ にあるもの（以下単にエステル化 CHN 樹脂と呼ぶ）を用意した。

【0265】多環芳香族化合物変性ノボラック樹脂としては、鹿島石油製品の FPI-5136（軟化点 75 ℃、数平均分子量 640、遊離フェノール含有量 0.1 % 以下、抽出水のイオン伝導度 $8 \mu\text{s}/\text{cm}$ ）を、またそのエステル化多環芳香族化合物変性ノボラック樹脂としては、FPI-5136 の活性フェノール性水酸基の 95 モル%をベンゾイルエステル化してなりかつ抽出水のイオン伝導度が $6 \mu\text{s}/\text{cm}$ にあるもの（以下単にエステル化 FPI 樹脂と呼ぶ）、ナフトールノボラック樹脂としては、 β -ナフトールとホリムアルデヒドから誘導されたポリスチレン換算質量平均分子量が 878 でかつその抽出水のイオン伝導度が $3 \mu\text{s}/\text{cm}$ の樹脂（以下では単に NN 樹脂と呼ぶ）を、そのエステル化物として、NN 樹脂のフェノール性水酸基の 50 モル%をベンゾイルエステル化したなるエステル化 NN 樹脂をそれぞれ用意した。

【0266】ナフトールアラルキル樹脂としては、 β -ナフトールと α , α -ジメチルエーテル-p-キシリレンとから誘導されたポリスチレン換算質量平均分子量が 555 でかつその抽出水のイオン伝導度が $7 \mu\text{s}/\text{cm}$ の樹脂（以下では単に NA 樹脂と呼ぶ）を、そのエステル化物として、NA 樹脂のフェノール性水酸基の 50 モル%をベンゾイルエステル化したなるエステル化 NA 樹脂をそれぞれ用意した。

【0267】脂環化合物変性ナフトール樹脂としては、

β -ナフトールと α , α -ジメチルエーテル-2, 5-ジシクロペンタジエンとから誘導されたポリスチレン換算質量平均分子量が 1240 でかつその抽出水のイオン伝導度が $7 \mu\text{s}/\text{cm}$ の樹脂（以下では単に DC-NN 樹脂と呼ぶ）を、そのエステル化物として、DC-NN 樹脂のフェノール性水酸基の 50 モル%をベンゾイルエステル化したなるエステル化 DC-NN 樹脂を用意した。

【0268】また、ジヒドラジド化合物としてはアジピン酸ジヒドラジドまたはデカン酸ジヒドラジドを選定した。また、イミダゾールーエポキシ樹脂アダクト型潜在性エポキシ硬化剤としては三井化学製品「Cat-Z-15」または味の素製品「アミキュア-PN23」を選定使用した。

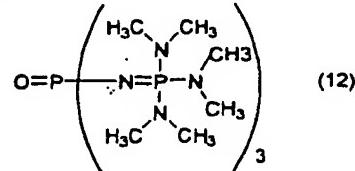
【0269】3. 硬化促進剤 (5)

Journal of general chemistry of the USSR, 55, p 1453 (1985) に記載の製造方法により下記一般式 (12) を選定使用した。

【化37】で示される硬化促進剤（以下単に PZO と呼ぶ）を用いた。

【0270】

【化37】



【0271】4. 無機質充填剤 (3)

無定型シリカとして信越化学製品・商品名「MU-120」（電子顕微鏡観察法で求めた一次平均粒子サイズ $0.07 \mu\text{m}$ ）を、球状シリカとして龍森社製・商品名「アドマファイン SO-E1 の γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの 6 質量% 乾式処理フィラー；以下単に SO-E1-6 と呼ぶ」を、球状アルミナとして龍森社製・商品名「アドマファイン SO-A800 の γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの 5 質量% 乾式処理フィラー；以下単に SO-A805 と呼ぶ」を、また不定型の α -アルミナ粉としてバイコフスキー社製・商品名バイカラックス CR-125 またはその γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの 25 質量% 濡式処理フィラー（以下単に CR-125-25 と呼ぶ）を、 γ -アルミナとしてバイカラックス CR-10 またはその 5% γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 5 質量% 乾式処理フィラー（以下単に CR-10-5 と呼ぶ）を選定使用した。

【0272】5. 親水性ポリマー微粒子 (4)

d^{10} が 5μ 以下のポリアクリロニトリル微粉体（限外濾過法で精製してなる三井化学製の商品名バレックス樹脂粉末であり溶媒膨潤法による SP 値は 12.5）、及び

67

以下の合成例1で得たSP値で11.5のアクリロニトリルーブチルアクリレートコポリマー粒子が疎水性ゴム状ポリマー微粒子と共に存在する複合ポリマー粒子分散型エポキシ樹脂組成物(P)、ならびに以下の合成例2で得たSP値が11.2のアクリロニトリルーブチルアクリレートコポリマー粒子が疎水性ゴム状ポリマー微粒子と共に存在する複合分散型エポキシ樹脂組成物(Q)をそれぞれ用意した。

【0273】6. カップリング剤(7)

γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(信越化學製品・商品名KBM403)を使用した。

7. ゴム状ポリマー微粒子(6)

以下に示す合成例3を経て調整した組成物を用いた。

【0274】(合成例1)

複合ポリマー粒子分散型エポキシ樹脂組成物(P)の合成

攪拌機、気体導入管、温度計、冷却管を備えた2000mlの四つロフラスコ中に、2官能性エポキシ樹脂としてビスフェノールF型エポキシ樹脂(エピクロン830S・大日本インキ化学工業(株)製)600g、アクリル酸12g、ジメチルエタノールアミン1g、トルエン50gを加え、空気を導入しながら110℃で5時間反応させ二重結合を導入した。次にブチルアクリレート250g、グリシジルメタクリレート15g、ジビニルベンゼン1g、アゾビスジメチルバレロニトリル1g、及びアゾビスイソブチロニトリル2gからなる一次肥大化モノマー組成物を加え反応系内に窒素を導入しながら70℃で3時間反応させ更に90℃で1時間反応させた。次いでアクリロニトリルとブチルアクリレートの質量比が6.5:3.5からなる2次肥大化モノマー液の105部を70℃で1時間で加え、同温度下で残モノマー重合反応を完結させて後、110℃の減圧下で脱トルエンを行い、該組成物を光硬化触媒の存在化に低温で速硬化させその硬化物の破断面モルフォロジーを電子顕微鏡で観察して分散ポリマーパーラー粒子径を測定する方法で得た平均粒子径が1μmのアクリルゴム微粒子(S1)が芯物質、その表面に大部分結合してなる親水性ポリマー粒子の複合粒子が均一に分散したエポキシ樹脂組成物(Q)を得た。なお、モノマー仕込量と残存モノマーとから算出される微架橋型アクリルゴム微粒子(S2)含有量は27.1重量%、親水性ポリマー微粒子含有量として10.8質量%と判明した。また、エポキシ樹脂組成物(Q)をTBAにかけて求めた微架橋型アクリルゴム微粒子(S2)の軟化点温度は-42℃を示し、一方、親水性ポリマーであるアクリロニトリルーブチルアクリレートコポリマー微粒子の軟化点温度は43℃であった。ところで、該親水性ポリマー微粒子のSP値は、同一モノマー組成ならびに同一の重合温度下に得られたコポリマーの溶媒膨潤法より、SP値が11.2と判明。

68

【0275】(合成例2)

複合分散型エポキシ樹脂組成物(Q)の合成

攪拌機、気体導入管、温度計、冷却管を備えた2000mlの四つロフラスコ中に、可燃性エポキシ樹脂としてアデカ4000SHの600g、アクリル酸13g、ジメチルエタノールアミン1g、トルエン50gを加え、空気を導入しながら110℃で5時間反応させ二重結合を導入した。次にブチルアクリレート250g、グリシジルメタクリレート15g、ジビニルベンゼン1g、アゾビスジメチルバレロニトリル1g、及びアゾビスイソブチロニトリル2gからなる一次肥大化モノマー組成物を加え反応系内に窒素を導入しながら70℃で3時間反応させ更に90℃で1時間反応させた。次いでアクリロニトリルとブチルアクリレートの質量比が6.2:3.8からなる2次肥大化モノマー液の105部を70℃で1時間で加え、同温度下で残モノマー重合反応を完結させて後、110℃の減圧下で脱トルエンを行い、該組成物を光硬化触媒の存在化に低温で速硬化させその硬化物の破断面モルフォロジーを電子顕微鏡で観察して分散ポリマーパーラー粒子径を測定する方法で得た平均粒子径が1μmのアクリルゴム微粒子(S2)が芯物質、その表面に大部分結合してなる親水性ポリマー粒子の複合粒子が均一に分散したエポキシ樹脂組成物(Q)を得た。なお、モノマー仕込量と残存モノマーとから算出される微架橋型アクリルゴム微粒子(S2)含有量は27.1重量%、親水性ポリマー微粒子含有量として10.8質量%と判明した。また、エポキシ樹脂組成物(Q)をTBAにかけて求めた微架橋型アクリルゴム微粒子(S2)の軟化点温度は-42℃を示し、一方、親水性ポリマーであるアクリロニトリルーブチルアクリレートコポリマー微粒子の軟化点温度は43℃であった。ところで、該親水性ポリマー微粒子のSP値は、同一モノマー組成ならびに同一の重合温度下に得られたコポリマーの溶媒膨潤法より、SP値が11.2と判明。

【0276】(合成例3)

ゴム状ポリマー微粒子(微架橋型アクリルゴム微粒子:S1と略称)含有エポキシ樹脂組成物(a)の合成

攪拌機、気体導入管、温度計、冷却管を備えた2000mlの四つロフラスコ中に、2官能性エポキシ樹脂としてビスフェノールF型エポキシ樹脂(エピクロン830S・大日本インキ化学工業(株)製)600g、アクリル酸12g、ジメチルエタノールアミン1g、トルエン50gを加え、空気を導入しながら110℃で5時間反応させ二重結合を導入した。次にブチルアクリレート350g、グリシジルメタクリレート20g、ジビニルベンゼン1g、アゾビスジメチルバレロニトリル1g、及びアゾビスイソブチロニトリル2gを加え反応系内に窒素を導入しながら70℃で3時間反応させ更に90℃で1時間反応させた。次いで110℃の減圧下で脱トルエンを行い、該組成物を光硬化触媒の存在化に低温で速硬

化させその硬化物の破断面モルフォロジーを電子顕微鏡で観察して分散ゴム粒子径を測定する方法で得た平均粒子径が0.05μmの微架橋型アクリルゴム微粒子(S1)が均一に分散したエポキシ樹脂組成物(a)を得た。なお、モノマー仕込量と残存モノマーとから算出される微架橋型アクリルゴム微粒子(S3)含有量は37.9重量%と判明した。また、エポキシ樹脂組成物(a)をTBAにかけて求めた微架橋型アクリルゴム微粒子(S3)の軟化点温度は-42°Cを示した。

【0277】(合成例4) 温度計、攪拌器、滴下ロートおよび還流冷却器を備えたガラス製容器に、フェノールノボラック樹脂(商品名:PSM-4216、水酸基当量107g/eq:群栄化学(株)製)107gを装入し、内温を125°Cまで昇温した。内温を同温度に保ち、攪拌を行いながら塩化ベンゾイル140.6gを2時間で滴下した。その後、125°Cを保ちながら2時間反応を行った後、更に140°Cまで昇温した。140乃至150°Cにおいて2時間熟成したのち、発生塩酸ガスを最高150°C/10mmHgの条件で減圧留去した。

【0278】ここで得られた樹脂を、トルエン1000gに溶解し、廃水が中性になるまで60乃至70°Cにおいて湯洗を行った後、トルエンを最高150°C/5mmHgの条件で留去して水酸基の9.8モル%がベンゾイル化されたいわゆるエステル化フェノールノボラック樹脂(エステル化PSM-4216)210gを得た。

【0279】(実施例1) NP樹脂15.4部をメチルカルビトールの9.9部に溶解したエポキシ樹脂組成物の25.3部とエポキシ樹脂組成物(P)の17.2部、潜在性エポキシ硬化剤としてエステル化PSM-4261の28.4部をメチルカルビトールの9.9部に事前に溶解した硬化剤溶液38.3部、硬化促進剤としてPZOの1.5部、無定形シリカ「MU-120」の1.5部、球状シリカ「SO-E1-6」の15.0部、カップリング剤としてKBM403の1.2部とを一括混合し、ダルトンミキサーで予備混合し、次に3本ロールで固体原料が5μm以下になるまで混練し、混練物を真空脱泡処理して液晶表示素子用シール剤組成物(E1)を得た。液晶表示素子用シール剤組成物(E1)は、エポキシ樹脂の含有量として26.09%、親水性ポリマー微粒子が1.85%、ゴム状ポリマー微粒子含有量が4.66%、無機質充填剤含有量が16.5%、溶剤含有量が19.8%、シランカップリング剤含有量が1.2%、潜在性エポキシ硬化剤含有量28.4%、硬化促進剤含有量1.5%とからなる。

【0280】液晶表示素子用シール剤組成物(E1)の貯蔵安定性試験結果、塗付作業性試験結果、透湿度特性結果、Bステージ後の粘度特性結果、熱変形温度測定結果、吸水率測定結果、遊離イオン濃度測定結果、ガラス基板に対する液晶面接着性結果ならびにガラス基板に対する非液晶面接着性結果、滲み出し試験結果、硬化体中の液晶含量の測定結果はそれぞれ表1に示した。

の液晶包含量の測定結果はそれぞれ表1に示した。

【0281】また、液晶表示素子用シール剤組成物(E1)の100部に対し、太さ5μmのガラス短繊維スペーサーの5部を配合し、十分混合して得た組成物を、まず、透明電極と配向膜処理された液晶セル用ガラス基板(以下の記載では単にITO基板と呼ぶ)に、1基板当たり1インチサイズ上下左右各1の合計4セルからなるパターンをスクリーン印刷し、幅約0.5mm、厚み約20乃至22μmからなるITO基板を得た。その後、80°C熱風乾燥器で30分処理後に、20乃至50°Cまで冷却し必要に応じてセルギャップ剤を振りまいた該基盤上に駆動電圧特性2.1V、誘電異方性Δεが4.8の特性を示すSTN型液晶組成物の1部を載せ、前記処理を実施していない基板で空気を閉じ込めない様にして張り合わせ、その対基板を130°Cで2時間熱圧縮処理し、該対基板を3乃至7μmの範囲で均質な厚みに接合固定させる工程を経てなる接合シール試験を10回繰り返し実施した。その結果、シール貫通泡の発生によるシール不良箇所やシールラインの乱れは1サンプルも無く、所望の液晶表示用セル基板がすべてのロットで製造可能であった。また、シール機能耐久性試験の結果も合わせて表1に示した。

【0282】(実施例2) NP樹脂30部をプロピレングリコールジアセテートの13部に溶解したエポキシ樹脂組成物の4.3部、t-BMCの3部、ポリアクリロニトリル微粉体の3.5部、BPFの1.7部、潜在性エポキシ硬化剤としてエステル化アラルキル樹脂の9.0部とエステル化NA樹脂(エステル化ナフトールアラルキル樹脂)の1.0部とを事前にプロピレングリコールジアセテートの40.9部に事前に溶解した硬化剤溶液47.2部、硬化促進剤としてPZOの1.5部、無定形シリカ「MU-120」の2部、球状シリカ「SO-E1-6」の1.5部、CR-10の5部、カップリング剤としてKBM403の1.5部とを一括混合し、ダルトンミキサーで予備混合し、次に3本ロールで固体原料が5μm以下になるまで混練し、混練物を真空脱泡処理して液晶表示素子用シール剤組成物(E2)を得た。液晶表示素子用シール剤組成物(E2)は、エポキシ樹脂の含有量として23%、親水性ポリマー微粒子含有量が3.5%、無機質充填剤含有量が22%、溶剤含有量が15%、カップリング剤含有量が1.5%、潜在性エポキシ硬化剤含有量33.5%、硬化促進剤含有量1.5%とからなる。

【0283】液晶表示素子用シール剤組成物(E2)の貯蔵安定性試験結果、塗付作業性試験結果、透湿度特性結果、Bステージ後の粘度特性結果、熱変形温度測定結果、吸水率測定結果、遊離イオン濃度測定結果、ガラス基板に対する液晶面接着性結果ならびにガラス基板に対する非液晶面接着性結果、滲み出し試験結果、硬化体中の液晶含量の測定結果はそれぞれ表1に示した。

【0284】また、液晶表示素子用シール剤組成物(E2)の100部に対し、太さ5μmのガラス短纖維スペーサーの5部を配合し、十分混合して得た組成物を、前記実施例1に示した接合シール試験と同じ条件下に接合シール試験を10回繰り返し実施した。その結果、シール貫通泡の発生によるシール不良箇所やシールラインの乱れは1サンプルも無く、所望の液晶表示用セル基板がすべてのロットで製造可能であった。また、シール機能耐久性試験の結果も合わせて表1に示した。

【0285】(比較例1) NP樹脂30部をプロピレングリコールジアセテートの13部に溶解したエポキシ樹脂組成物の4.3部、t-BMGの3部、粗BPFの17部、潜在性エポキシ硬化剤としてエステル化アラルキル樹脂の90部とエステル化NA樹脂(エステル化ナフトールアラルキル樹脂)の10部とを事前にプロピレングリコールジアセテートの40.9部に事前に溶解した硬化剤溶液47.2部、硬化促進剤としてPZOの1.5部、無定形シリカ「MU-120」の2部、不定型アルミナCR-125の23.5部、カップリング剤としてKBM403の1.5部とを一括混合し、ダルトンミキサーで予備混合し、次に3本ロールで固体原料が5μm以下になるまで混練し、混練物を真空脱泡処理して液晶表示素子用シール剤組成物(F1)を得た。液晶表示素子用シール剤組成物(F1)は、エポキシ樹脂の含有量として23%、無機質充填剤含有量が25.5%、溶剤含有量が15%、カップリング剤含有量が1.5%、潜在性エポキシ硬化剤含有量33.5%、硬化促進剤含有量1.5%とからなる。

【0286】液晶表示素子用シール剤組成物(F1)の貯蔵安定性試験結果、塗付作業性試験結果、透湿度特性結果、Bステージ後の粘度特性結果、熱変形温度測定結果、吸水率測定結果、遊離イオン濃度測定結果、ガラス基板に対する液晶面接着性結果ならびにガラス基板に対する非液晶面接着性結果、滲み出し試験結果、硬化体中の液晶包含量の測定結果はそれぞれ表1に示した。

【0287】また、液晶表示素子用シール剤組成物(F1)の100部に対し、太さ5μmのガラス短纖維スペーサーの5部を配合し、十分混合して得た組成物を、前記実施例1に示した接合シール試験と同じ条件下に接合シール試験を10回繰り返し実施した。その結果、シールラインが不規則に乱れ、2~3ヶは接着欠陥を持つ接着不良セルであった。所望の液晶表示用セル基板がすべてのロットで不可能であった。また、シール機能耐久性試験の結果も合わせて表1に示した。

【0288】(実施例3) NP樹脂10部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートの10部に溶解したエポキシ樹脂組成物の10部、BPFの18部、ポリアクリロニトリル微粉体3.5部、DCN樹脂(ジシクロペンタジエン変性ノボラック樹脂)の20部とエステル化DCN樹脂の13.5部の合計33.5部を事

前にプロピレングリコールジアセテートの10部に溶解した硬化剤溶液43.5部、硬化促進剤としてPZOの1.5部、無定形シリカ「MU-120」の2部、球状シリカ「SO-E1-6」の20部、カップリング剤としてKBM403の1.5部とを一括混合し、ダルトンミキサーで予備混合し、次に3本ロールで固体原料が5μm以下になるまで混練し、混練物を真空脱泡処理して液晶表示素子用シール剤組成物(E3)を得た。液晶表示素子用シール剤組成物(E3)は、エポキシ樹脂の含有量として23%、親水性ポリマー微粒子含有量が3.5%、無機質充填剤含有量が22%、溶剤含有量が15%、カップリング剤含有量が1.5%、硬化剤含有量3.5%、硬化促進剤含有量1.5%とからなる。

【0289】液晶表示素子用シール剤組成物(E3)の貯蔵安定性試験結果、塗付作業性試験結果、透湿度特性結果、Bステージ後の粘度特性結果、熱変形温度測定結果、吸水率測定結果、遊離イオン濃度測定結果、ガラス基板に対する液晶面接着性結果ならびにガラス基板に対する非液晶面接着性結果、滲み出し試験結果、硬化体中の液晶包含量の測定結果はそれぞれ表1に示した。

【0290】また、液晶表示素子用シール剤組成物(E3)の100部に対し、太さ5μmのガラス短纖維スペーサーの5部を配合し、十分混合して得た組成物を、前記実施例1に示した接合シール試験と同じ条件下に接合シール試験を10回繰り返し実施した。その結果、シール貫通泡の発生によるシール不良箇所やシールラインの乱れは1サンプルも無く、所望の液晶表示用セル基板がすべてのロットで製造可能であった。また、シール機能耐久性試験の結果も合わせて表1に示した。

【0291】(実施例4) NP樹脂10部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートの10部に溶解したエポキシ樹脂組成物の10部、合成例1で得たエポキシ樹脂組成物(P)の29部、エステル化PSM-4261(ベンゾイル化ノボラック樹脂)の13.7部とザイロックXLC(フェノールアラルキル樹脂)の9部、NA樹脂(ナフトールアラルキル樹脂)の2部の合計24.7部を事前にプロピレングリコールジアセテートの10.3部に溶解した硬化剤溶液34.7部、硬化促進剤としてPZOの1.5部、無定形シリカ「MU-120」の2部、球状シリカ「SO-E1-6」の2.1.5部、カップリング剤としてKBM403の1部とを一括混合し、ダルトンミキサーで予備混合し、次に3本ロールで固体原料が5μm以下になるまで混練し、混練物を真空脱泡処理して液晶表示素子用シール剤組成物(E4)を得た。液晶表示素子用シール剤組成物(E4)は、エポキシ樹脂の含有量として23%、疎水性ゴム状ポリマー微粒子含有量が7.9%、親水性ポリマー微粒子含有量が3.1%、無機質充填剤含有量が23.5%、溶剤含有量が15.3%、カップリング剤含有量が1%、潜在性エポキシ硬化剤含有量24.7%、硬化

促進剤含有量1.5%とからなる。

【0292】液晶表示素子用シール剤組成物(E4)の貯蔵安定性試験結果、塗付作業性試験結果、透湿度特性結果、Bステージ後の粘度特性結果、熱変形温度測定結果、吸水率測定結果、遊離イオン濃度測定結果、ガラス基板に対する液晶面接着性結果ならびにガラス基板に対する非液晶面接着性結果、滲み出し試験結果、硬化体中の液晶包含量の測定結果はそれぞれ表1に示した。

【0293】また、液晶表示素子用シール剤組成物(E4)の100部に対し、太さ5μmのガラス短纖維スペーサーの5部を配合し、十分混合して得た組成物を、前記実施例1に示した接合シール試験と同じ条件下に接合シール試験を10回繰り返し実施した。その結果、シール貫通泡の発生によるシール不良箇所やシールラインの乱れは1サンプルも無く、所望の液晶表示用セル基板がすべてのロットで製造可能であった。また、シール機能耐久性試験の結果も合わせて表1に示した。

【0294】(実施例5)NP樹脂3部を事前に含有してなるエポキシ樹脂組成物(P)の32.2部、NN樹脂14.5部とエステル化NN樹脂14.5部の合計29部をジプロピレンジアセテートの15.3部に溶解した潜在性エポキシ硬化剤液の44.3部、硬化促進剤としてPZOの2部、無定形シリカ「MU-120」の1.5部、球状アルミナ「SO-A805」の18.0部、カップリング剤としてKBM403の2部とを一括混合し、ダルトンミキサーで予備混合し、次に3本ロールで固体原料が5μm以下になるまで混練し、混練物を真空脱泡処理して液晶表示素子用シール剤組成物(E5)を得た。液晶表示素子用シール剤組成物(E5)は、エポキシ樹脂の含有量として21.1%、親水性ポリマー微粒子が3.2%、ゴム状ポリマー微粒子含有量が7.9%、無機質充填剤含有量が19.5%、溶剤含有量が15.3%、シランカップリング剤含有量が2%、潜在性エポキシ硬化剤含有量29.0%、硬化促進剤含有量2.0%とからなる。

【0295】液晶表示素子用シール剤組成物(E5)の貯蔵安定性試験結果、塗付作業性試験結果、透湿度特性結果、Bステージ後の粘度特性結果、熱変形温度測定結果、吸水率測定結果、遊離イオン濃度測定結果、滲み出し試験結果、ガラス基板に対する液晶面接着性結果ならびにガラス基板に対する非液晶面接着性結果、硬化体中の液晶包含量の測定結果はそれぞれ表1に示した。

【0296】また、液晶表示素子用シール剤組成物(E5)の100部に対し、太さ5μmのガラス短纖維スペーサーの5部を配合し、十分混合して得た組成物を、まず、透明電極と配向膜処理された液晶セル用ガラス基板(以下の記載では単にITO基板と呼ぶ)に、1基板当たり1インチサイズ上下左右各1の合計4セルからなるパターンをスクリーン印刷し、幅約0.5mm、厚み約20乃至22μmからなるITO基板を得た。その後、

80℃熱風乾燥器で15分処理後に、20乃至50℃まで冷却し必要に応じてセルギャップ剤を振りまいた該基盤上に駆動電圧特性2.0V、誘電異方性Δεが9.9の特性を示すSTN型液晶組成物の1部を載せ、前記処理を実施していない基板で空気を閉じ込めない様にして張り合わせ、その対基板を130℃で2時間熟圧縮処理し、該対基板を3乃至7μmの範囲で均質な厚みに接合固定させる工程を経てなる接合シール試験を10回繰り返し実施した。その結果、シール貫通泡の発生によるシール不良箇所やシールラインの乱れは1サンプルも無く、所望の液晶表示用セル基板がすべてのロットで製造可能であった。また、シール機能耐久性試験の結果も合わせて表1に示した。

【0297】(実施例6)NP樹脂25部をプロピレングリコールジアセテートの30部に溶解したエポキシ樹脂組成物の5.5部、加水分解性塩素濃度が110ppmであるN,N,N',N'-テトラグリシル-4,4-ジアミノジフェニルメタンの2.5部、エポキシ樹脂組成物(P)の26部、DCN樹脂(ジシクロペンタジエン変性ノボラック樹脂)16.5部とエステル化DCN樹脂10部の合計26.5部とを事前にプロピレングリコールジアセテートの13部に事前に溶解した硬化剤溶液39.5部、硬化促進剤としてPZOの1部、無定形シリカ「MU-120」の2部、球状アルミナ「SO-A-805」の21.5部、カップリング剤としてKBM403の2部とを一括混合し、ダルトンミキサーで予備混合し、次に3本ロールで固体原料が5μm以下になるまで混練し、混練物を真空脱泡処理して液晶表示素子用シール剤組成物(E6)を得た。液晶表示素子用シール剤組成物(E6)は、エポキシ樹脂の含有量として21.2%、親水性ポリマー微粒子含有量が2.8%、疎水性ゴム状ポリマー微粒子含有量7%、無機質充填剤含有量が23.5%、溶剤含有量が16%、カップリング剤含有量が2%、潜在性エポキシ硬化剤含有量26.5%、硬化促進剤含有量1%とからなる。

【0298】液晶表示素子用シール剤組成物(E6)の貯蔵安定性試験結果、塗付作業性試験結果、透湿度特性結果、Bステージ後の粘度特性結果、熱変形温度測定結果、吸水率測定結果、遊離イオン濃度測定結果、ガラス基板に対する液晶面接着性結果ならびにガラス基板に対する非液晶面接着性結果、滲み出し試験結果、硬化体中の液晶包含量の測定結果はそれぞれ表1に示した。

【0299】また、液晶表示素子用シール剤組成物(E6)の100部に対し、太さ5μmのガラス短纖維スペーサーの5部を配合し、十分混合して得た組成物を、前記実施例5に示した接合シール試験と同じ条件下に接合シール試験を10回繰り返し実施した。その結果、シール貫通泡の発生によるシール不良箇所やシールラインの乱れは1サンプルも無く、所望の液晶表示用セル基板がすべてのロットで製造可能であった。また、シール機能耐久

性試験の結果も合わせて表1に示した。

【0300】(実施例7) NP樹脂(オーカレゾールノボラック型エポキシ樹脂)3部を事前に含有してなるエポキシ樹脂組成物(P)の32.2部、エステル化DC-NN樹脂(エステル化ジシクロペンタジエン変性ナフタルノボラック樹脂)10部とエステル化FPI樹脂(エステル化多環芳香族変性ノボラック樹脂)10部とエステル化CHN樹脂(エステル化シクロヘキサン変性ノボラック樹脂)8部の合計28部をジプロピレンジアセテートの15部に溶解した潜在性エポキシ硬化剤液の43部、硬化促進剤としてPZOの2部、無定形シリカ「MU-120」の1.8部、球状アルミナ「SO-A805」の15部、不定型アルミナ「CR-10-5」の4部、カップリング剤としてKBM403の2部とを一括混合し、ダルトンミキサーで予備混合し、次に3本ロールで固体原料が5μm以下になるまで混練し、混練物を真空脱泡処理して液晶表示素子用シール剤組成物(E7)を得た。液晶表示素子用シール剤組成物(E7)は、エポキシ樹脂の含有量として21.1%、親水性ポリマー微粒子が3.2%、ゴム状ポリマー微粒子含有量が7.9%、無機質充填剤含有量が20.8%、溶剤含有量が15%、シランカップリング剤含有量が2%、潜在性エポキシ硬化剤含有量28%、硬化促進剤含有量2%とからなる。

【0301】液晶表示素子用シール剤組成物(E7)の貯蔵安定性試験結果、塗付作業性試験結果、透湿度特性結果、Bステージ後の粘度特性結果、熱変形温度測定結果、吸水率測定結果、遊離イオン濃度測定結果、ガラス基板に対する液晶面接着性結果ならびにガラス基板に対する非液晶面接着性結果、プラスチック基板に対する液晶面接着性結果ならびにプラスチック基板に対する非液晶面接着性結果、滲み出し試験結果、硬化体中の液晶包含量の測定結果はそれぞれ表2に示した。

【0302】また、液晶表示素子用シール剤組成物(E7)の100部に対し、太さ5μmのガラス短纖維スペーサーの5部を配合し、十分混合して得た組成物を、まず、透明電極と配向膜処理された液晶セル用ガラス基板(以下の記載では単にITO基板と呼ぶ)に、1基板当たり1インチサイズ上下左右各1の合計4セルからなるパターンをスクリーン印刷し、幅約0.5mm、厚み約20乃至22μmからなるITO基板を得た。その後、80℃熱風乾燥器で15分処理後に、20乃至50℃まで冷却し必要に応じてセルギャップ剤を振りまいた該基盤上に駆動電圧化学構造式から求めた平均SP値が1.8であるN型液晶組成物の1部を載せ、前記処理を実施していない基板で空気を閉じ込めない様にして張り合わせ、その対基板を130℃で2時間熱圧縮処理し、該対基板を3乃至7μmの範囲で均質な厚みに接合固定させる工程を経てなる接合シール試験を10回繰り返し実施した。その結果、シール貫通泡の発生によるシール不

良箇所やシールラインの乱れは1サンプルも無く、所望の液晶表示用セル基板がすべてのロットで製造可能であった。また、シール機能耐久性試験の結果も合わせて表2に示した。

【0303】(実施例8) 1,6-HDG(1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル)の13部とt-BMG(t-ブチルフェノールモノグリシジルエーテル)の6部とFPI-5136(多環芳香族変性ノボラック樹脂)の12部ならびにエステル化FPI(エステル化多環芳香族変性ノボラック樹脂)の8部と、NN樹脂(β-ナフトールノボラック樹脂)9部とを事前に均一に溶解してなる組成物48部と、エポキシ樹脂組成物(P)の26部、硬化促進剤としてPZOの0.5部ならびに1,1-ジメチル尿素誘導体型であるU-Cat5302Tの3部、無定形シリカ「MU-120」の2部、球状アルミナ「SO-A805」の18部、カップリング剤としてKBM403の2.5部とを一括混合し、ダルトンミキサーで予備混合し、次に3本ロールで固体原料が5μm以下になるまで混練し、混練物を真空脱泡処理して液晶表示素子用シール剤組成物(E8)を得た。液晶表示素子用シール剤組成物(E8)は、エポキシ樹脂の含有量として35.2%、疎水性ゴム状ポリマー微粒子含有量が7%、親水性ポリマー微粒子含有量が2.8%、無機質充填剤含有量が20%、カップリング剤含有量が2.5%、潜在性エポキシ硬化剤含有量29%、硬化促進剤含有量3.5%とからなる。

【0304】液晶表示素子用シール剤組成物(E8)の貯蔵安定性試験結果、塗付作業性試験結果、透湿度特性結果、Bステージ後の粘度特性結果、熱変形温度測定結果、吸水率測定結果、遊離イオン濃度測定結果、ガラス基板に対する液晶面接着性結果ならびにガラス基板に対する非液晶面接着性結果、プラスチック基板に対する液晶面接着性結果ならびにプラスチック基板に対する非液晶面接着性結果、滲み出し試験結果、硬化体中の液晶包含量の測定結果はそれぞれ表2に示した。

【0305】また、液晶表示素子用シール剤組成物(E8)の100部に対し、太さ5μmのガラス短纖維スペーサーの5部を配合し、十分混合して得た組成物を、前記実施例7に示した接合シール試験と同じ条件下に接合シール試験を10回繰り返し実施した。その結果、シール貫通泡の発生によるシール不良箇所やシールラインの乱れは1サンプルも無く、所望の液晶表示用セル基板がすべてのロットで製造可能であった。シール機能耐久性試験の結果も合わせて表2に示した。

【0306】(実施例9) 1,6-HDG(1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル)の19部にFPI-5136(多環芳香族変性ノボラック樹脂)の28部を事前に均一に溶解してなる組成物47部と、エポキシ樹脂組成物(P)の26部、Cat-Z-15の0.5部ならびに1,1-ジメチル尿素誘導体型硬化促進剤

であるU-Cat 5302Tの4部、無定形シリカ「MU-120」の2部、球状アルミナ「SO-A805」の18部、カップリング剤としてKBM403の2.5部とを一括混合し、ダルトンミキサーで予備混合し、次に3本ロールで固体原料が5μm以下になるまで混練し、混練物を真空脱泡処理して液晶表示素子用シール剤組成物(E9)を得た。

【0307】液晶表示素子用シール剤組成物(E9)は、エポキシ樹脂の含有量として35.2%、親水性ポリマー微粒子含有量が2.8%、疎水性ゴム状ポリマー微粒子含有量7%、無機質充填剤含有量が20%、カップリング剤含有量が2.5%、潜在性エポキシ硬化剤含有量28.5%、硬化促進剤含有量4%とからなる。

【0308】液晶表示素子用シール剤組成物(E9)の貯蔵安定性試験結果、塗付作業性試験結果、透湿度特性結果、Bステージ後の粘度特性結果、熱変形温度測定結果、吸水率測定結果、遊離イオン濃度測定結果、プラスチック基板に対する液晶面接着性結果ならびにプラスチック基板に対する非液晶面接着性結果、滲み出し試験結果、硬化体中の液晶包含量の測定結果はそれぞれ表2に示した。

【0309】また、液晶表示素子用シール剤組成物(E9)の100部に対し、太さ5μmのガラス短纖維スペーサーの5部を配合し、十分混合して得た組成物を、前記実施例7に示した接合シール試験と同じ条件下に接合シール試験を10回繰り返し実施した。その結果、シール貫通泡の発生によるシール不良箇所やシールラインの乱れは1サンプルも無く、所望の液晶表示用セル基板がすべてのロットで製造可能であった。シール機能耐久性試験の結果も合わせて表2に示した。

【0310】(比較例2) 1,6-HDG(1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル)の19部にFP1-5136(多環芳香族変性ノボラック樹脂)の28部を事前に均一に溶解してなる組成物47部と、粗BPFの16.2部、Cat-Z-15の0.5部ならびに1,1-ジメチル尿素誘導体型硬化促進剤であるU-Cat 5302Tの4部、無定形シリカ「MU-120」の2部、球状アルミナ「SO-A805」の18部、カップリング剤としてKBM403の2.5部とを一括混合し、ダルトンミキサーで予備混合し、次に3本ロールで固体原料が5μm以下になるまで混練し、混練物を真空脱泡処理して液晶表示素子用シール剤組成物(F2)を得た。

【0311】液晶表示素子用シール剤組成物(F2)は、エポキシ樹脂の含有量として39.02%、無機質充填剤含有量が22.18%、カップリング剤含有量が2.77%、潜在性エポキシ硬化剤含有量31.6%、硬化促進剤含有量4.43%とからなる。

【0312】液晶表示素子用シール剤組成物(F2)の貯蔵安定性試験結果、塗付作業性試験結果、透湿度特性

結果、Bステージ後の粘度特性結果、熱変形温度測定結果、吸水率測定結果、遊離イオン濃度測定結果、プラスチック基板に対する液晶面接着性結果ならびにプラスチック基板に対する非液晶面接着性結果、滲み出し試験結果、硬化体中の液晶包含量の測定結果はそれぞれ表2に示した。

【0313】また、液晶表示素子用シール剤組成物(F2)の100部に対し、太さ5μmのガラス短纖維スペーサーの5部を配合し、十分混合して得た組成物を、前記実施例7に示した接合シール試験と同じ条件下に接合シール試験を10回繰り返し実施した。その結果、シール不良ならびにシールラインの乱れが発生した個数が3回、また、シールラインの乱れが4回発生した。よって、所望の液晶表示用セル基板が効率よく製造可能ではなかった。シール機能耐久性試験の結果も合わせて表2に示した。

【0314】(実施例10) 1,6-HDG(1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル)の15部とCHN樹脂(シクロヘキサン変性ノボラック樹脂)の20部とを事前に均一に溶解してなる組成物35部と、エポキシ樹脂組成物(Q)の30部、加水分解性塩素濃度が110ppmであるN,N,N',N'-テトラグリシジル-4,4-ジアミノジフェニルメタンの6部、ADH(アジピン酸ジヒドラジド)の4部、1,1-ジメチル尿素誘導体型硬化促進剤として「U-Cat 5302T」の2部、無定形シリカ「MU-120」の2.5部、球状アルミナ「SO-A805」の13部、CR-125-25の5部、カップリング剤としてKBM403の2.5部とを一括混合し、ダルトンミキサーで予備混合し、次に3本ロールで固体原料が5μm以下になるまで混練し、混練物を真空脱泡処理して液晶表示素子用シール剤組成物(E10)を得た。液晶表示素子用シール剤組成物(E10)は、エポキシ樹脂の含有量として39.7%、疎水性ゴム状ポリマー微粒子含有量が8.1%、親水性ポリマー微粒子含有量が3.2%、無機質充填剤含有量が20.5%、カップリング剤含有量が2.5%、潜在性エポキシ硬化剤含有量24%、硬化促進剤含有量2%とからなる。

【0315】液晶表示素子用シール剤組成物(E10)の貯蔵安定性試験結果、塗付作業性試験結果、透湿度特性結果、Bステージ後の粘度特性結果、熱変形温度測定結果、吸水率測定結果、遊離イオン濃度測定結果、プラスチック基板に対する液晶面接着性結果ならびにプラスチック基板に対する非液晶面接着性結果、滲み出し試験結果、硬化体中の液晶包含量の測定結果はそれぞれ表2に示した。

【0316】また、液晶表示素子用シール剤組成物(E10)の100部に対し、太さ5μmのガラス短纖維スペーサーの5部を配合し、十分混合して得た組成物を、前記実施例7に示した接合シール試験と同じ条件下に接

合シール試験を10回繰り返し実施した。その結果、シール貫通泡の発生によるシール不良箇所やシールラインの乱れは1サンプルも無く、所望の液晶表示用セル基板がすべてのロットで製造可能であった。シール機能耐久性試験の結果も合わせて表2に示した。

【0317】(実施例11) 1, 6-HDG (1, 6-ヘキサンジオールジグリジルエーテル) の10部とt-BMG (t-ブチルフェノールモノグリジルエーテル) の5部とCHN樹脂(シクロヘキサン変性ノボラック樹脂)の20部とを事前に均一に溶解してなる組成物35部と、エポキシ樹脂組成物(Q)の30部、3官能性液状エポキシ樹脂である住友化学社製品「ELM100」の6部、DDH(デカノン酸ジヒドロジド)の4部、1, 1-ジメチル尿素誘導体型硬化促進剤として「U-Cat 5302T」の1, 8部、アミキュア-PN-23の0, 2部、無定形シリカ「MU-120」の2, 5部、球状アルミニウム「SO-A805」の13部、CR-10-5の5部、カップリング剤としてKBM403の2, 5部とを一括混合し、ダルトンミキサーで予備混合し、次に3本ロールで固体原料が5μm以下になるまで混練し、混練物を真空脱泡処理して液晶表示素子用シール剤組成物(E11)を得た。

【0318】液晶表示素子用シール剤組成物(E11)は、エポキシ樹脂の含有量として39, 7%、親水性ボ*

*リマー微粒子含有量が3, 2%、疎水性ゴム状ポリマー微粒子含有量8, 1%、無機質充填剤含有量が20, 5%、カップリング剤含有量が2, 5%、潜在性エポキシ硬化剤含有量24%、硬化促進剤含有量2%とからなる。

【0319】液晶表示素子用シール剤組成物(E11)の貯蔵安定性試験結果、塗付作業性試験結果、透湿度特性結果、Bステージ後の粘度特性結果、熱変形温度測定結果、吸水率測定結果、遊離イオン濃度測定結果、プラスチック基板に対する液晶面接着性結果ならびにプラスチック基板に対する非液晶面接着性結果、滲み出し試験結果、硬化体中の液晶包含量の測定結果はそれぞれ表2に示した。

【0320】また、液晶表示素子用シール剤組成物(E11)の100部に対し、太さ5μmのガラス短纖維スペーサーの5部を配合し、十分混合して得た組成物を、前記実施例7に示した接合シール試験と同じ条件下に接合シール試験を10回繰り返し実施した。その結果、シール貫通泡の発生によるシール不良箇所やシールラインの乱れは1サンプルも無く、所望の液晶表示用セル基板がすべてのロットで製造可能であった。シール機能耐久性試験の結果も合わせて表2に示した。

【0321】

【表1】

項目	実施例1		実施例2		実施例3		比較例F1	実施例4	実施例5	実施例6
	E1	E2	E3	E4	E5	E6				
液晶表示素子用シール剤組成物	E1	E2	E3	F1	E4	E5	E6			
貯蔵安定性試験結果	○	○	○	○	○	○				
塗付作業性試験結果	○	○	○	○	○	○				
接合シール試験結果										
シールラインの乱れ有無 貫通孔/シール不良の有無	なし なし	なし なし	なし なし	あり あり	なし なし	なし なし				
60°C透湿度結果	◎	◎	◎	◎	◎	◎				
Bステージ化後の80乃至 120°C E型粘度特性	○	○	○	○	○	○				
硬化体のTg(℃)	135	107	103	106	122	142	118			
硬化体の吸水率(%)	0.46	0.39	0.28	0.22	0.40	0.37	0.41			
遊離イオン濃度測定結果	○	○	○	×	○	○	○			
ガラス基板に対する 液晶面制御接着強度	19.7 Mpa	18.6 Mpa	20.0 Mpa	9.8 Mpa	20.3 Mpa	20.5 Mpa	19.8 Mpa			
プラスチック基板に対する 非液晶面接着強度	21 Mpa	19.9 Mpa	21.1 Mpa	15.3 Mpa	21.0 Mpa	22.1 Mpa	21.1 Mpa			
非滲み出し試験結果	○	○	○	○	○	○	○			
硬化体中の液晶包含割合	△	△	△	×	○	○	○			
シール機能耐久性試験結果										
250時間経過後	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎			
500時間経過後	◎	◎	◎	△	◎	◎	◎			
1000時間経過後	◎	◎	◎	×	◎	◎	◎			

【0322】

【表2】

表2

項目	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	比較例 2
液晶表示素子用シール剤組成物	E7	E8	E9	E10	E11	F2
貯蔵安定性試験結果	○	○	○	○	○	○
塗付作業性試験結果	○	○	○	○	○	○
接合シール試験結果 シーラインの乱れ有無 貫通孔/シーラー不良の有無	なし なし	なし なし	なし なし	なし なし	なし なし	あり なし
60°C透湿度結果	◎	◎	○	○	○	◎
Bステージ化物の80乃至 120°C型粘度特性	○	○	○	○	○	○
硬化体のTg(°C)	99	91	87	58	64	89
硬化体の吸水率(%)	0.45	1.2	0.9	1.4	1.25	0.8
遮離イオン濃度測定結果	○	○	○	○	○	△
ガラス基板に対する 液晶面接着強度	18.7 Mpa	17.8 Mpa	-	-	-	-
ガラス基板に対する 非液晶面接着強度	19.1 Mpa	18.7 Mpa	-	-	-	-
ガラス基板に対する 液晶面Tg→強度	1.2 N/25mm	2.6 N/25mm	2.8 N/25mm	3.1 N/25mm	3.0 N/25mm	<0.1 N/25mm
ガラス基板に対する非 液晶面Tg→強度	1.2 N/25mm	2.7 N/25mm	2.9 N/25mm	3.3 N/25mm	3.4 N/25mm	0.3 N/cm
非滲み出し試験結果	○	○	○	○	○	○
硬化体中の液晶含量	○	○	○	○	○	×
シール機能耐久性試験結果 250時間経過後	◎	◎	◎	◎	◎	○
500時間経過後	◎	◎	◎	◎	◎	△
1000時間経過後	◎	◎	◎	◎	◎	×

【0323】

【発明の効果】本発明の液晶表示素子用シール剤組成物は、優れた液晶面接着性ならびに非液晶面接着性を発揮し、かつ

- イ、貯蔵安定性ならびに塗布作業性が良好で、
- ロ、プレキュア後の液晶面接着性が高く、
- ハ、非滲み出し性、非貫通泡性、シーラーラインの直線性、正確なギャップ幅制御性が優れ、

二、その硬化体は60°C低透湿性に優れ、

- ホ、その硬化体は低吸水性に富み、
- ヘ、組成物の硬化体から移行する電気伝導性イオンの移行が回避抑制されており、
- ト、よって高温時の接着耐久性や得られる液晶表示セルが高温多湿環境下で長時間表示安定性が確保することができる事が明らかである。

特に、実施例1乃至実施例11で明らかに、本願発明の液晶表示素子用シール剤組成物で製造された液晶表示素子は高温高湿下の表示機能耐久性が1000時間を越え

30

40

た。

【0324】一方、比較例1及び比較例2では、親水性ポリマー微粒子を含有しない液晶表示素子用シール剤組成物の例であるが、液晶面接着適性に欠け、かつ抽出水のイオン伝導度が $20\mu s/cm$ 以上である事から、得られた液晶表示素子のシール機能耐久性試験の結果で500時間を越えた表示機能の安定保持は困難な事が明らかであり、結果として液晶表示素子の寿命が短命に終わっている。

【0325】すなわち、本願発明の液晶表示素子用シール剤組成物の特徴として、ネマチック型液晶が濡れたガラス面または同プラスチックフィルム面に対する優れた接着シール性と液晶表示機能耐久性とを同時に付与できる事が挙げられ、得られた液晶表示素子は高温多湿環境下での長時間表示安定性が確保できる事が明らか。本願発明の液晶表示素子では、高温多湿状況において使用されるディスプレイとして用いることができる事が想知される。

フロントページの続き

(72) 発明者 永田 桂
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内

(72) 発明者 前田 直
千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番地32
三井化学株式会社内

F ターム(参考) 2H089 MA04Y MA05Y PA16 QA12
QA16 RA05
4J002 BC022 BC092 BG042 BG052
BG102 BN032 BN122 BN142
BN172 CD011 CD021 CD041
CD051 CD061 CD071 CD131
CD181 DA036 DE106 DE116
DE136 DE146 DE186 DE236
DF016 DG046 DJ006 DJ016
DJ026 DJ036 DJ056 DL006
FA046 FA082 FD016 GJ02